PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 18 — 15. September 1934. Redaktionsschluß für Nr. 20 am 1. Oktober 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

F. Hoffmann und H. Willenberg, Das Emissionsvermögen des Wolframs im Ultraviolett bei hohen Temperaturen. S. 713.

C. Tingwaldt, Die Absorption der Kohlensäure im Gebiet der Bande $\lambda = 2{,}7\,\mu$ zwischen 300 und 1100° abs. S. 715.

H. Staub, Über den Nachweis des inneren elektrischen Feldes des Seignettesalzes mittels Röntgenstrahlen. S. 720.

A. Trost, Der Einfluß der Raumladung auf die Meßergebnisse bei Ionisationsstrommessungen. S. 725.

K. Jablczynski, Über die Zustandsgleichung für Gase II. S. 731.

E. Neusser, Zur van der Waalsschen Gleichung für Gasgemische. S. 738.

Q. Majorana, Über die Wirkung des Lichtes auf dünne Metallamellen. S. 740.

H. Löwy, Elektrodynamische Bestimmung des Erzgehalts. S. 745.

B. Gross, Zum mittleren Durchdringungsvermögen der Ultrastrahlung. S. 746.

M. Jeżewski, Über die Kapazität von elektrolytischen Widerständen. Bemerkung zur Arbeit von W. Graffunder, „Über Hochfrequenzwiderstände". S. 748.

Besprechungen:

Die moderne Atomtheorie. Von W. Heisenberg, E. Schrödinger, P. A. M. Dirac. S. 750.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. 4. Band. 1.–4. Teil. S. 751.

P. Daure, Introduction à l'étude de l'effet Raman, ses applications chimiques. S. 752.

Nachrichten. S. 752.

ABHANDLUNGEN.

Das Emissionsvermögen des Wolframs im Ultraviolett bei hohen Temperaturen.

Von F. Hoffmann und H. Willenberg.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Für viele Zwecke, besonders zur Untersuchung der zahlreichen biologischen Wirkungen ultravioletter Strahlung (*UV*), ist es erwünscht, das *UV*-Emissionsvermögen $\varepsilon_{\lambda T}$ des Wolframs bei hohen Temperaturen für einen möglichst weiten Spektralbereich zu kennen, um so bei gegebener Temperatur und Oberfläche eines Wolframstrahlers seine spektrale *UV*-Emission quantitativ angeben zu können.

Während für das sichtbare Gebiet die $\varepsilon_{\lambda T}$-Werte gut bekannt sind[1]), weichen die Ergebnisse im *UV* bei verschiedenen Autoren noch voneinander ab[2]). Es wurden daher neue Messungen durchgeführt mit einer Anordnung, die an anderer Stelle bereits ausführlicher beschrieben wurde[3]), und deren Prinzip hier noch einmal kurz wiedergegeben sei:

Von einer Wolframbandlampe mit Quarzfenster wurde bei bekannter Bandtemperatur $T = 2900°$ abs. die Strahlung eines verhältnismäßig kleinen Teiles der Bandmitte mit der Strahlung eines schwarzen Körpers verglichen, und zwar hauptsächlich im Gebiet von 260 mμ bis 360 mμ. Der Einfluß des Quarzfensters wurde kompensiert durch eine gleichartige Quarzplatte vor dem schwarzen Körper. Die Mitte des Wolframbandes der Lampe wurde durch eine Quarzoptik auf den Eintrittsspalt eines Quarz-Doppelmonochromators abgebildet, ebenfalls durch eine genau entsprechende Optik das Innere des schwarzen Körpers. Beide Strahlengänge konnten durch Planspiegel mit Hochheimscher Oberflächenverspiegelung abwechselnd eingeschaltet werden. In einem der beiden Strahlengänge befand sich ein veränderlicher rotierender Sektor zur Einstellung auf Intensitätsgleichheit. Als Empfangsinstrument wurde eine gasgefüllte Kaliumzelle in Verbindung mit einstufiger Verstärkung und Spiegelgalvanometer benutzt. Als schwarze Strahler dienten Einsätze aus Zirkonoxyd in einem waagerechten Wolframrohr-Widerstandsofen. Bei der verhältnismäßig großen Öffnung dieser Hohlräume war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das Emissionsvermögen der Wände noch einen geringen Einfluß auf die Schwärze der Strahlung hat. Es wurden daher noch einige Kontrollmessungen mit Einsätzen aus Nernstmasse durchgeführt, die aber keine abweichenden Resultate ergaben. Da die Nernstmasse bei den benutzten hohen Temperaturen bis ins Rot ein sehr hohes Emissionsvermögen besitzt[1]), kommen die aus diesem Material hergestellten Einsätze dem idealen schwarzen

1) W. C. Forsythe u. A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146, 1925.

2) Hulburt, Astrophys. Journ. **45**, 149, 1917; Spiller, Zeitschr. f. Phys. **64**, 39, 1930.

3) F. Hoffmann u. H. Willenberg, Physik. Zeitschr. **35**, 1, 1934.

1) Wiegand, Zeitschr. f. Phys. **30**, 40, 1924.

Emissionsvermögen $e_{\lambda T}$ von Wolfram bei $T = 2900°$ abs.

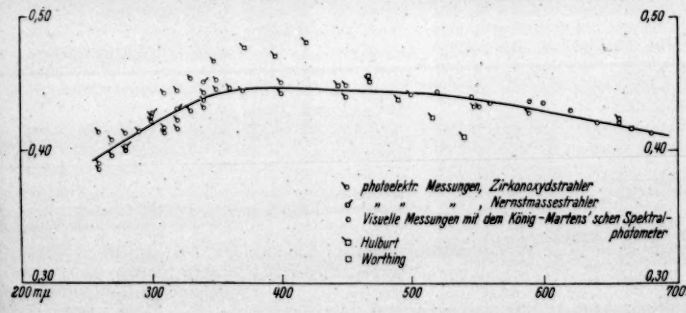
λ in mμ	AI	AII	B	C	D	E
680			0,413			
665						0,417
656	0,424		0,421			
640			0,421			
620			0,430			
600			0,436			
589	0,428		0,437			
560			0,436			
550	0,433	0,433				
546			0,440			
540					0,410	
520			0,444			
516					0,425	
500	0,442					
490					0,438	
468					0,452	
467						0,456
450	0,440	0,449				
444					0,448	
420					0,481	
400	0,443	0,451		0,45		
396					0,471	
372					0,477	
370	0,445			0,45		
360	0,447			0,44		
350	0,446	0,453		0,44		
348					0,467	
340	0,432	0,438 0,443	0,451	0,44		
330	0,430	0,454		0,44		
320	0,416	0,423 0,445	0,431	0,43		
310	0,413	0,417 0,443		0,43		
300	0,422	0,426	0,428	0,42		
290	0,414			0,41		
280	0,400	0,413	0,403	0,41		
270	0,396	0,408		0,40		
260	0,386	0,390 0,414		0,40		

A = Photoelektrische Messungen.
I = mit Zirkonoxydeinsatz im schwarzen Strahler.
II = mit Nernstmasse-Einsatz im schwarzen Strahler.
B = Subjektive Messungen mit dem König-Martens-Spektralphotometer.
C = Ausgeglichene Werte von AI und AII.
D = Werte von Hulbert (s. S. 713), korrigiert (Forsythe, Journ. Opt. Soc. **20**, 398, 1930) und auf 2900° umgerechnet.
E = Werte von Worthing (S. 713).

Strahler sehr nahe. Die Temperatur des schwarzen Körpers wurde pyrometrisch bestimmt. Die wahre Temperatur der benutzten Bandfläche wurde aus der pyrometrisch ermittelten schwarzen Temperatur im Rot berechnet unter Benutzung der Tabellen von Forsythe und Worthing (S. 713).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle und in der Abbildung zusammengestellt. Die ausgeglichenen Werte sind durch eine Kurve verbunden. Zum Vergleich wurden die Werte von Hulburt und Worthing (S. 713) miteingetragen. Hulburt verwendete Wolframbandlampen, deren Strahlung photoelektrisch mit der eines schwarzen Körpers verglichen wurde. Worthing benutzte Wolframröhrchen mit einem seitlichen Loch, das zur Bestimmung der wahren Temperatur diente. Beobachtet wurde visuell.

Bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen ist zu beachten, daß die Gefahr, zu hohe Werte zu messen, wegen der Möglichkeit von Störungen an der Oberfläche viel näher liegt als der umgekehrte Fall. Die Genauigkeit der photoelektrischen Abgleichung ist am geringsten bei den kurzen Wellen infolge der kleinen Intensitäten. Bei 260 mμ beträgt die Unsicherheit einer einzelnen photoelektrischen Abgleichung einige Prozent. Bei längeren Wellen und besonders im Gebiet hoher Zellenempfindlichkeit ist diese Abgleichung sehr genau und dürfte die visuellen Methoden übertreffen, besonders wenn man etwas größere Flächen der Strahler zum Vergleich heranziehen kann. Bei der hier benutzten photoelektrischen Methode ergeben sich z. B. schon bei 350 mμ so große Galvanometerausschläge, daß ihre Abgleichung auf etwa $\pm 1/_{400}$ möglich ist. Trotzdem streuen die Ergebnisse sehr viel stärker, denn die Genauigkeit der Messung wird gegenwärtig durch die Temperaturbestimmung der beiden Strahler bedingt. Ein Fehler von 1 Proz. der Helligkeit bei der Pyrometrie im Rot bewirkt z. B. eine Intensitätsänderung von 2,4 Proz. bei 260 mμ und 2600° abs. Auch gelang es nicht immer, den schwarzen Körper bei den hohen Temperaturen so konstant zu halten, daß die Möglichkeiten der photoelektrischen Abgleichung ganz ausgenutzt



werden konnten. Diese beiden Punkte: Unsicherheit der Temperaturbestimmung und Inkonstanz des schwarzen Körpers, sind die Hauptfehlerquellen und als solche maßgebend für die Streuung der Resultate, während andere Einflüsse leichter erfaßt und unschädlich gemacht werden konnten. So wurden z. B. die geringen Unterschiede in der Durchlässigkeit der Quarzlinsen und der Reflexion der Spiegel berücksichtigt bzw. durch Vertauschung eliminiert. Der durch den Doppelmonochromator hindurchtretende Spektralbereich betrug im *UV* durchschnittlich 20 bis 30 Å. Die Spaltbreitenkorrektion liegt hierbei innerhalb der übrigen Fehlergrenzen. Die wirksame Temperatur der Bandlampe wurde durch Mittelwertbildung über den ausgeblendeten Bereich des Bandes (etwa $3 \times 0{,}3$ mm²) ermittelt. Ferner wurde der *UV*-Strahlengang vor Eintritt in den Doppelmonochromator kontrolliert bezüglich Lage und Schärfe des *UV*-Bandbildes am Eintrittsspalt (durch Hilfsmonochromator und Fluoreszenzschirm).

Mit Hilfe der Werte für das Emissionsvermögen e_λ ist man jetzt in der Lage, handliche *UV*-Strahlungsnormalien in Form von Wolframbandlampen herzustellen, indem man einfach die Temperatur des Bandes pyrometrisch ermittelt und daraus die absolute spektrale Intensitätsverteilung berechnet unter Berücksichtigung der Hüllenschwächung. (Bei der geringen Temperaturabhängigkeit des Emissionsvermögens [Hulburt S. 713] sind die hier mitgeteilten Werte in einem weiteren Temperaturbereich verwendbar.) Von besonderer Wichtigkeit ist dabei die Qualität der benutzten Bandlampe. Zuweilen zeigen sich bekanntlich auf zunächst einwandfreien Bändern mit der Zeit hellerstrahlende Flecken, also Bereiche höheren Emissionsvermögens, die unter Umständen auch die Temperaturverteilung im Bande stören können. Solange diese Stellen scharfbegrenzt und genügend groß sind, erkennt man sie leicht. Weit unangenehmer wäre die Möglichkeit einer mehr gleichmäßigen Veränderung der Oberfläche. Derartige Normalien müssen also trotz ihrer Vorzüge vorsichtig verwendet und häufiger nachgeprüft werden.

Die hier angegebenen Werte für das Emissionsvermögen des Wolframs wurden zunächst nur aus Beobachtungen an einer Bandlampe gewonnen. Es ist beabsichtigt, die Ergebnisse durch Ausmessung weiterer Exemplare noch zu vervollständigen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, durch deren Unterstützung die Untersuchungen ermöglicht wurden, sprechen wir an dieser Stelle unseren Dank aus.

(Eingegangen 6. August 1934.)

Die Absorption der Kohlensäure im Gebiet der Bande $\lambda = 2{,}7\,\mu$ zwischen 300 und 1100° abs.

Von C. Tingwaldt.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die Wärmeübertragung in technischen Feuerungsanlagen erfolgt durch Konvektion und Strahlung. Der Strahlungsanteil ist lange Zeit nicht genügend beachtet worden. Das Verdienst, als erster die Bedeutung der Strahlung in diesem Zusammenhang erkannt zu haben, gebührt A. Schack[1]). Auf Grund der ihm vorliegenden Strahlungsmessungen hat er den Anteil der Strahlungsenergie der Feuerungsgase in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zusammensetzung und der Gestalt der Gaskörper formelmäßig und in Tabellen zur Darstellung gebracht. Ihren Ursprung hat die Strahlung in den Schwingungen der in den Feuerungsgasen enthaltenen Wasserdampf- und Kohlensäuremoleküle.

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche beschrieben, welche den Zweck verfolgen, den Absorptionsverlauf der Kohlensäurebande bei $2{,}7\,\mu$ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Schichtdicke zu ermitteln. Sodann wird aus den Absorptionswerten bei bekannter Wellenlänge und Temperatur die Emission nach dem Kirchhoffschen Gesetz mittels der Planckschen Strahlungsformel berechnet, um einen Vergleich mit den von A. Schack angegebenen Emissionswerten durchzuführen. Die Berechnung der Emission aus den Daten der Absorption ist nur dann berechtigt, wenn die Strahlung der Kohlensäure eine reine Temperaturstrahlung ist. Der Nachweis der Temperaturstrahlung ist durch die Arbeiten von Paschen[2]) und Schmidt[3]) zunächst mehr qualitativ und später durch Gerlach[4]) und Dreisch[5]) auch quantitativ erbracht.

Die Untersuchung von Gerlach versucht die Frage zu entscheiden, ob von Kohlensäure absorbierte Strahlung unter Wahrung der Wellenlänge wieder emittiert oder aber in Wärmeenergie umgewandelt wird, ob also die Strahlung der Kohlensäure eine Resonanzstrahlung oder Wärmestrahlung ist. Die Versuche sprechen eindeutig zugunsten der Wärmestrahlung. Dreisch verglich die Emission einer Kohlensäureschicht von 21 cm Länge, die nach Schack bei dieser Schichtdicke in ihren Emissionsgebieten schwarz

1) A. Schack, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 267, 1924.
2) F. Paschen, Wied. Ann. **51**, 1, 1894.
3) H. Schmidt, Ann. d. Phys. **42**, 415, 1913.
4) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **4**, 571, 1930.
5) Th. Dreisch, Zeitschr. f. Phys. **69**, 711, 1932.

Zahlentafel. Absorption der Kohlensäure bei drei Schichtdicken.

Trommelstellung (Quarzprismen)	λ (μ)	5,2 cm Temp. in ° abs. =				8,0 cm Temp. in ° abs. =				11,0 cm Temp. in ° abs. =			
		300	603	807	904	300	603	803	1002	300	603	800	1102
0′ 35″	2,645	0,012	0,020	0,030	0,037	0,020	0,028	0,035	0,042	0,025	0,045	0,060	0,080
1′ 50″					0,484	0,345			0,548	0,406	0,755	0,099	0,668
2′ 0″				0,576	0,514			0,647	0,610			0,753	0,687
10″		0,577	0,632	0,583	0,539	0,686	0,732	0,666	0,640			0,776	0,704
20″			0,665	0,588			0,775	0,703	0,634		0,854	0,780	0,708
30″		0,821	0,659	0,567	0,520	0,893	0,785	0,696	0,626	0,940	0,840	0,766	0,676
40″		0,852	0,634			0,926	0,768		0,594	0,960	0,820	0,746	
50″		0,868	0,598			0,930				0,966		0,719	0,638
3′ 0″	2,685	0,845				0,913						0,694	
10″			0,540	0,432	0,412	0,873	0,652	0,590	0,533	0,931	0,691	0,683	0,613
20″		0,753	0,500	0,433			0,631	0,558	0,513		0,722	0,672	0,607
30″		0,703	0,486	0,448	0,411	0,833	0,632	0,562	0,519	0,904	0,745	0,680	0,604
40″		0,717					0,632			0,910	0,749	0,690	
50″		0,751	0,550		0,440	0,862	0,688	0,607	0,554	0,926	0,776	0,707	0,640
4′ 0″		0,756	0,558	0,489	0,457	0,848	0,696	0,621	0,577	0,924	0,778	0,721	0,656
10″		0,438	0,566	0,501	0,463		0,686	0,626	0,591		0,760	0,715	0,660
20″				0,496	0,463		0,679	0,622	0,582			0,706	0,658
30″		0,594				0,690			0,572	0,792		0,692	0,659
40″												0,660	
50″				0,432	0,434			0,562	0,549				0,634
5′ 0″	2,715											0,593	
10″									0,495		0,514		
20″												0,505	
30″		0,136	0,262	0,283	0,326	0,205	0,376	0,425	0,448	0,224	0,402		0,544
40″			0,220				0,326		0,432		0,378	0,464	0,533
50″		0,119	0,234	0,265	0,276	0,167	0,306	0,387	0,404	0,179	0,360	0,460	0,526
6′ 0″	2,730						0,298		0,420		0,360	0,461	0,523
10″		0,208		0,275	0,295	0,184	0,315	0,372	0,425	0,251	0,392	0,470	0,526
20″							0,346		0,422			0,476	0,534
30″			0,298	0,310	0,317		0,396	0,414	0,425		0,455	1)	0,523
40″							0,420		0,404				0,515
50″				0,300	0,270		0,459	0,416	0,401		0,535		0,502
7′ 0″			0,374			0,680	0,478		0,402	0,779	0,555		0,483
10″		0,686	0,391	0,293	0,288	0,763	0,490	0,383	0,369		0,577		
20″	2,750	0,692	0,393			0,793	0,486		0,342	0,890	0,578		0,449
30″		0,733	0,386	0,291	0,270	0,845	0,488	0,378	0,350	0,896	0,573		0,438
40″		0,730	0,351			0,821	0,474		0,341	0,872	0,554		0,440
50″			0,347	0,284	0,252		0,446	0,368	0,348				0,437
8′ 0″		0,650		0,291	0,261	0,750	0,436	0,375	0,348	0,780	0,519		0,431
10″		0,578	0,338	0,299	0,281		0,433	0,388	0,356		0,524		0,437
20″		0,560				0,685	0,444		0,357	0,788	0,556		0,443
30″		0,600	0,385	0,338	0,300	0,715	0,502	0,428	0,390	0,824	0,610		0,446
40″		0,642				0,772	0,564		0,389	0,857	0,650		0,466
50″		0,662	0,463	0,375	0,339		0,592	0,483	0,409	0,863	0,678		0,483
9′ 0″		0,640	0,462	0,383	0,343	0,786	0,598	0,477	0,429	0,841	0,695		0,476
10″		0,582	0,456	0,359	0,331		0,587	0,475	0,410		0,690		0,482
20″	2,780		0,428	0,352	0,321		0,548	0,479	0,412				0,485
30″		0,462	0,410	0,350	0,314		0,526	0,447	0,409	0,672	0,626		0,478
40″			0,377	0,342	0,302	0,564	0,511	0,452	0,397		0,613		0,474
50″				0,328	0,304		0,489	0,431	0,388	0,547	0,573		0,404
10′ 0″				0,324	0,303		0,482	0,438	0,391				0,466
10″			0,353	0,324	0,309	0,386	0,469	0,430	0,404		0,567		0,472
20″							0,473						0,481
30″		0,213	0,342	0,347	0,302		0,460	0,448	0,405		0,564		0,483
40″	2,800				0,295		0,462				0,537		0,470
50″				0,325	0,302		0,408	0,417	0,415		0,500		0,479
11′ 0″					0,287						0,533		0,404
10″		0,115	0,242	0,270	0,292	0,172	0,356	0,408	0,404		0,451		0,468
20″													0,456
30″		0,075			0,276	0,101	0,332	0,381	0,329		0,424		0,450
40″													0,439
50″					0,220				0,366		0,338		0,441
12′ 0″		0,030					0,248						0,436
10″					0,218				0,338		0,280		0,410
20″													0,418
30″													0,408
50″	2,830												0,394
13′ 10″													0,350
30″													0,298

1) Die Meßreihe wurde abgebrochen, weil das Thermoelement zu Bruch ging.

strahlt, mit der Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur. Die Kohlensäure befand sich bei seinen Messungen abgeschlossen in einem elektrisch geheizten Rohr. Nur während der kurzen Dauer einer Messung wurde der Verschluß geöffnet, so daß die Emission einer freistrahlenden Kohlensäureschicht auf den Empfänger traf. Durch einen Stickstoffstrom wurde der Strahlenweg bis zum Empfänger von Kohlensäureresten möglichst freigehalten und auf diese Weise die Bildung kälterer vorgelagerter Kohlensäureschichten, welche die Emission der heißen Schichten fälscht, zu verhindern gesucht. Allerdings genügen aber bekanntlich schon sehr geringe Mengen Kohlensäure, um in den drei stärksten Banden erhebliche Absorptionen hervorzurufen. Dreisch fand, daß die Gesamtstrahlung der Kohlensäure im Temperaturgebiet zwischen 300 und 900° C 7,41 (± 0,213) Proz. der Strahlung des schwarzen Körpers beträgt. Nach Schack fällt die Gesamtemission in dem gleichen Temperaturintervall von 12 bis auf 11 Proz. der Emission des schwarzen Körpers. Wenngleich der Nachweis der Temperaturstrahlung in der Arbeit von Dreisch auch erbracht ist, so besteht zwischen den Zahlenangaben von Dreisch und Schack doch eine so große Differenz, daß eine Nachprüfung der Emissionen in den einzelnen Banden der Kohlensäure notwendig erscheint.

In den vorliegenden Versuchen wird Wert darauf gelegt, den Einfluß kälterer Kohlensäureschichten vollkommen auszuschließen. Dies wurde einmal dadurch bewirkt, daß sich die Kohlensäure in einem Absorptionsgefäß aus Quarz befand und auf der ganzen Länge gleichförmig erhitzt wurde, und zum andern dadurch, daß die ganze Anordnung in luftdichten und mit reinem Stickstoff ausgespülten Metallkästen aufgestellt war. Die Verwendung eines Absorptionsgefäßes aus Quarz zwang dazu, die Untersuchung des Absorptionsverlaufes der Kohlensäure auf die Bande bei 2,7 μ zu beschränken. In den Spektralgebieten, in denen die beiden übrigen starken Kohlensäurebanden liegen, zeigt Quarz so starke Absorptionen, daß man bei Einschaltung von Quarzfenstern und Quarzprismen in den Strahlengang keine sicheren Messungen mehr ausführen kann. Die Verwendung anderer, durchlässigerer Materialien als Fenster für Absorptionsgefäße verbietet sich auch, da die bekannten Stoffe wie Flußspat, Steinsalz, Sylvin höhere Temperaturen nicht aushalten. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit nur die Bande bei 2,7 μ untersucht.

Die ganze Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. In dem ersten Behälter sind die Lichtquelle L, eine Wolfram-Wendellampe mit Quarzfenster, der elektrische Ofen O mit dem Absorptionsgefäß A aus Quarzglas, oberflächenversilberte Spiegel S_1 bis S_4, die Blende B und zwei Verschlußklappen V_1 und V_2 angeordnet. Die Lichtquelle und der Ofen wurden zur Vermeidung schädlicher Erwärmungen von wasserumspülten Messinggefäßen umgeben.

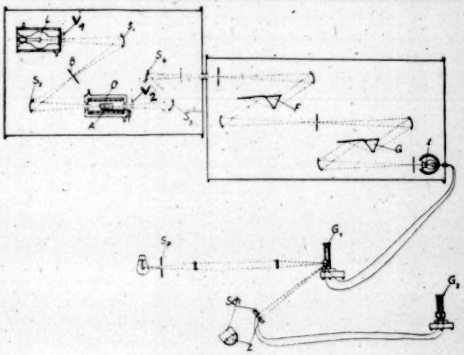


Abb. 1.

In dem zweiten großen Messingbehälter, der mit dem ersten durch ein Rohr verbunden ist, befindet sich die Anordnung für die spektrale Zerlegung, zwei hintereinandergestellte Spiegelspektrometer nach Rubens, von denen das erste mit einem Flußspatprisma und das zweite mit einem Quarzprisma ausgerüstet ist. Als Strahlungsempfänger diente ein Vakuumthermoelement nach Müller mit aufgekittetem Quarzfenster. Kurz vor dem Thermoelement ist eine kleine Zylinderlinse l aus Quarz angebracht, die eine Konzentrierung der auf das Thermoelement auftreffenden Strahlung bewirkt. Der ganze Verlauf des Strahlenganges ist in der Abb. 1 angedeutet. Die Betätigung der Klappen und die Drehung der Prismen erfolgte von außen durch verschlossene biegsame Rohransätze, die an die Messingbehälter angeschlossen sind, so daß auch bei den für die Beobachtungen notwendigen Handhabungen die Behälter verschlossen bleiben.

Das Vakuumthermoelement ist mit einem Zernicke-Galvanometer, Type Zc, verbunden. Die Galvanometerausschläge wurden durch eine lichtelektrische Verstärkeranordnung nach Barnes und Matossi[1]) vergrößert. Hierbei wird das Bild eines beleuchteten rechteckigen Spaltes Sp über dem Spiegel des Galvanometers G_1, das mit dem Thermoelement verbunden ist, auf eine zur

1) R. B. Barnes u. F. Matossi, Zeitschr. f. Phys. **76**, 24, 1932.

Hälfte durch einen Schirm *Sch* abgedeckte Sperrschichtzelle Z projiziert. Trifft Strahlung auf das Thermoelement, so dreht sich der Galvanometerspiegel G_1 um einen gewissen Betrag und bewirkt eine Änderung der Lage des Spaltbildes auf der Zelle, so daß ein größerer oder kleinerer Teil der Zelle beleuchtet wird. Hierdurch wird in dem zweiten Galvanometer G_2 ein Ausschlag hervorgerufen, der ein Maß für die auf das Thermoelement auffallende Energie ist. Durch Versuche mit dem rotierten Sektor wurde die Proportionalität von Strahlungsintensität und Ausschlag im zweiten Galvanometer sichergestellt. Das Zernicke-Galvanometer und die Verstärkeranordnung befanden sich auf erschütterungfreien Aufstellungen nach Strong[1]).

Vor Beginn der Messungen wurden die großen Messingbehälter mit reinem Stickstoff ausgespült. Hierzu wurde nicht Stickstoff aus Bomben verwendet, sondern es wurde in eine Flasche mit flüssigem Stickstoff eine Heizspule eingelassen und das verdampfte Gas in die Behälter eingeführt, nachdem es vorher auf Zimmertemperatur vorgewärmt war. Der in dieser Art gewonnene gasförmige Stickstoff war vollkommen frei von jeglichen Wasserdampf- und Kohlensäureresten. Während der Versuche standen die Behälter mit der Zimmerluft durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle in druckleitender Verbindung.

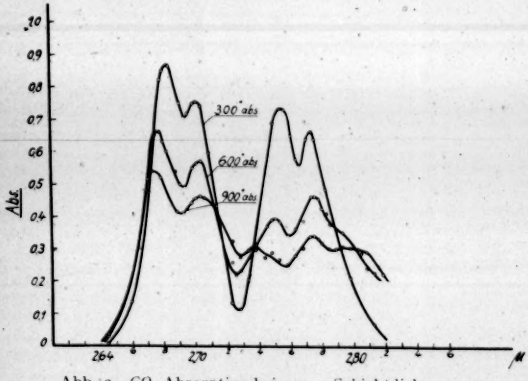


Abb. 2. CO_2-Absorption bei 2,7 μ. Schichtdicke 5,2 cm.

Das starke Doppeldublett der Kohlensäure in der Nähe von 2,7 μ wird unter Zugrundelegung des jetzt allgemein anerkannten linearen Modells für das Molekül als Kombinationsbande angesehen. Dem linearen Kohlensäuremodell schreibt man drei Grundschwingungen zu: $\nu_1 \sim 1285$; $\nu_2 = 668$; $\nu_3 = 2350$. Von diesen Schwingungen ist aber ν_1 optisch nicht wirksam, da das Dipolmoment des Moleküls bei dieser Schwingung nicht geändert wird. Die Oszillationsfrequenzen in dem Doppeldublett bei 2,7 μ entstehen durch Kombination von ν_3 mit ν_1 und $2\nu_2$, also in der üblichen Abkürzung $\nu = \nu_3 + \{\nu_1, 2\nu_2\}$. Die Hauptbanden der Kohlensäure an der Stelle der optisch wirksamen Grundschwingungen sind neuerdings von amerikanischen Forschern[1]) mit leistungsfähigen Gitteranordnungen untersucht und aufgelöst worden. Auch die Bande bei 2,7 μ ist bei Zimmertemperatur von Barker[2]) mit einer Gitteranordnung untersucht worden, wobei aber eine Feinzerlegung nicht erreicht wurde. Die hier angestellten Versuche, die mit Prismenapparaten ausgeführt sind, können naturgemäß, was die Auflösung anlangt, nicht mit den amerikanischen Messungen wetteifern. Soweit das Interesse sich darauf bezieht, aus den bei verschiedenen Schichtlängen und Temperaturen gemessenen Absorptionen auf die Emission der ganzen Bande zu schließen, ist die Auflösung nicht von großer Bedeutung. Hier sind andere Faktoren maßgebender, z. B. die Fernhaltung jeglichen falschen Lichtes und der Schutz vor dem Einfluß der Zimmerluft. Der Ausschluß von falschem Licht, also die Reinheit des Spektrums, wurde dadurch erreicht, daß für die spektrale Zerlegung zwei hintereinandergestellte Spektrometer verwendet wurden.

Bei den Messungen war die Spaltbreite in dem untersuchten Wellenlängengebiet rund 100 Å. Die Bande bei 2,7 μ wurde in Absorption bei den drei verschiedenen Schichtdicken 5,2 cm, 8,0 cm und 11,0 cm und bei Temperaturen von 300° abs. bis 1100° abs. aufgenommen. Der Druck betrug stets eine Atmosphäre. Die Beobachtungen erstreckten sich über einen längeren Zeitraum, in dem eine große Anzahl Meßreihen aufgenommen wurde. Bei jedem Beobachtungspunkt wurde so verfahren, daß zuerst fünf Ablesungen erfolgten, während das Absorptionsgefäß mit reinem Stickstoff gefüllt war. Dann

1) J. Strong, Phys. Rev. **37**, 1565, 1931.

1) P. E. Martin u. E. F. Barker, Phys. Rev. **41**, 291, 1932.

2) E. F. Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.

wurde der Stickstoff abgepumpt, Kohlensäure eingelassen und wieder fünf Messungen ausgeführt. Am Schluß wurde die Kohlensäure wieder durch Stickstoff ersetzt und die fünf Galvanometerausschläge wie am Anfang gemessen. Jeder Beobachtungspunkt ist also ein Mittelwert aus fünf Einzelmessungen. Außerdem wurden die Meßreihen verschiedentlich wiederholt. Die im ganzen erhaltenen Meßergebnisse sind in der Zahlentafel angegeben. Um den Charakter des Absorptionsverlaufes und die Änderungen der Absorption bei Temperaturerhöhung und bei Vergrößerung der Schichtdicke erkennen zu lassen, sind in den Abb. 2 und 3 Beobachtungsresultate für die Schichtdicken 5,2 cm und 11,0 cm wiedergegeben. Man erkennt, daß die kurzwellige und die langwellige Bande sich bei höheren Temperaturen gänzlich verschieden verhalten. Die kurzwellige Bande, die durch die Kombination $\nu_3 + 2\nu_2$ von zwei optisch wirksamen Grundschwingungen entsteht, behält ihren Charakter auch bei höheren Temperaturen bei und zeigt dabei das typische Verhalten einer Bjerrumschen Doppelbande. Der Abstand der beiden Maxima wächst mit der Temperatur, wie man es auch nach dem bekannten $\sqrt{T}$-Gesetz für den Frequenzabstand der Maxima erwartet. Die Übereinstimmung mit diesem Gesetz ist nur qualitativer Natur. In der langwelligeren Doppelbande, die der Kombination $\nu_3 + \nu_1$ der optisch aktiven Grundschwingung ν_3 mit der optisch inaktiven Grundschwingung ν_1 entspricht, wächst im Gegensatz zur ersten Doppelbande das zweite Maximum stärker mit der Temperatur an als das erste Maximum. Die außerdem an dem langwelligeren Teil bei höheren Temperaturen erkennbaren kleinen Nebenmaxima wird man mit dem Auftreten höherer Quantenzustände in Verbindung bringen. Eine genauere Analyse der Kurven war wegen der geringen Auflösung bei diesen Messungen nicht möglich.

Um die Gesamtemission der Bande zu erhalten, wurden die bei den verschiedenen Wellenlängen beobachteten Absorptionswerte mit den Werten der Emission eines schwarzen Körpers

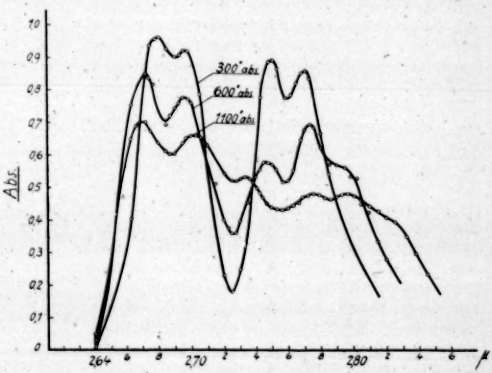


Abb. 3. CO_2-Absorption bei 2,7 μ. Schichtdicke 11,0 cm.

für dieselben Wellenlängen und die gleiche Temperatur multipliziert und dann über den Wellenlängenbereich der Bande numerisch integriert. Das Ergebnis, dividiert durch die Gesamtemission eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur, liefert dann das Emissionsvermögen der Kohlensäureschicht für diese Bande und für die senkrecht die Schicht verlassende Strahlung. Die Logarithmen der auf diese Weise für alle Beobachtungstemperaturen und für die drei Schichten erhaltenen Emissionsvermögen wurden auf Koordinatenpapier kurvenmäßig zur Darstellung gebracht. Aus diesen Kurvenscharen, die hyperbolischen Charakter haben, wurden die in der folgenden Zahlentafel in der zweiten bis vierten Kolonne angegebenen Werte

Tabelle.

Emissionsvermögen E_s der CO_2-Bande $\lambda = 2{,}7\,\mu$ bei verschiedenen Schichtdicken.

Temperatur °C	E_s für s = 5,2 cm	8,0 cm	11,0 cm	$E_{5,2}$ / 0,319	$E_{8,0}$ / 0,436	$E_{11,0}$ / 0,530	$E\infty$ (Schack)
300	$2{,}79 \cdot 10^{-3}$	$3{,}53 \cdot 10^{-3}$	$4{,}27 \cdot 10^{-3}$	$8{,}75 \cdot 10^{-3}$	$8{,}10 \cdot 10^{-3}$	$8{,}06 \cdot 10^{-3}$	$9{,}30 \cdot 10^{-3}$
400	$5{,}66 \cdot 10^{-3}$	$7{,}36 \cdot 10^{-3}$	$8{,}89 \cdot 10^{-3}$	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	$1{,}69 \cdot 10^{-2}$	$1{,}68 \cdot 10^{-2}$	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$
500	$8{,}65 \cdot 10^{-3}$	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$	$2{,}71 \cdot 10^{-2}$	$2{,}62 \cdot 10^{-2}$	$2{,}59 \cdot 10^{-2}$	$2{,}37 \cdot 10^{-2}$
600	$1{,}13 \cdot 10^{-2}$	$1{,}50 \cdot 10^{-2}$	$1{,}81 \cdot 10^{-2}$	$3{,}54 \cdot 10^{-2}$	$3{,}44 \cdot 10^{-2}$	$3{,}42 \cdot 10^{-2}$	$3{,}35 \cdot 10^{-2}$
700	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}78 \cdot 10^{-2}$	$2{,}16 \cdot 10^{-2}$	$4{,}23 \cdot 10^{-2}$	$4{,}08 \cdot 10^{-2}$	$4{,}08 \cdot 10^{-2}$	$4{,}27 \cdot 10^{-2}$
800	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}47 \cdot 10^{-2}$	$4{,}83 \cdot 10^{-2}$	$4{,}63 \cdot 10^{-2}$	$4{,}66 \cdot 10^{-2}$	$4{,}85 \cdot 10^{-2}$
900	$1{,}70 \cdot 10^{-2}$	$2{,}21 \cdot 10^{-2}$	$2{,}69 \cdot 10^{-2}$	$5{,}33 \cdot 10^{-2}$	$5{,}07 \cdot 10^{-2}$	$5{,}08 \cdot 10^{-2}$	$5{,}11 \cdot 10^{-2}$

Hälfte durch einen Schirm *Sch* abgedeckte Sperrschichtzelle *Z* projiziert. Trifft Strahlung auf das Thermoelement, so dreht sich der Galvanometerspiegel G_1 um einen gewissen Betrag und bewirkt eine Änderung der Lage des Spaltbildes auf der Zelle, so daß ein größerer oder kleinerer Teil der Zelle beleuchtet wird. Hierdurch wird in dem zweiten Galvanometer G_2 ein Ausschlag hervorgerufen, der ein Maß für die auf das Thermoelement auffallende Energie ist. Durch Versuche mit dem rotierten Sektor wurde die Proportionalität von Strahlungsintensität und Ausschlag im zweiten Galvanometer sichergestellt. Das Zernicke-Galvanometer und die Verstärkeranordnung befanden sich auf erschütterungfreien Aufstellungen nach Strong[1]).

Vor Beginn der Messungen wurden die großen Messingbehälter mit reinem Stickstoff ausgespült. Hierzu wurde nicht Stickstoff aus Bomben verwendet, sondern es wurde in eine Flasche mit flüssigem Stickstoff eine Heizspule eingelassen und das verdampfte Gas in die Behälter eingeführt, nachdem es vorher auf Zimmertemperatur vorgewärmt war. Der in dieser Art gewonnene gasförmige Stickstoff war vollkommen frei von jeglichen Wasserdampf- und Kohlensäureresten. Während der Versuche standen die Behälter mit der Zimmerluft durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle in druckleitender Verbindung.

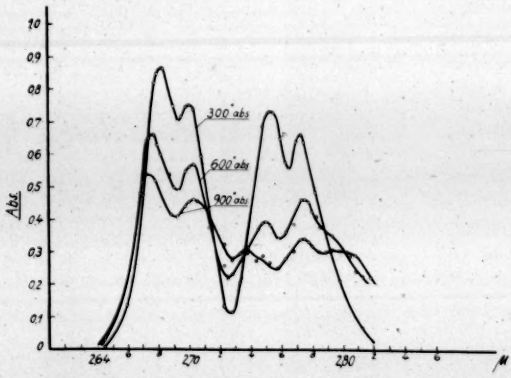


Abb. 2. CO_2-Absorption bei 2,7 μ. Schichtdicke 5,2 cm.

Das starke Doppeldublett der Kohlensäure in der Nähe von 2,7 μ wird unter Zugrundelegung des jetzt allgemein anerkannten linearen Modells für das Molekül als Kombinationsbande angesehen. Dem linearen Kohlensäuremodell schreibt man drei Grundschwingungen zu: $\nu_1 \sim 1285$; $\nu_2 = 668$; $\nu_3 = 2350$. Von diesen Schwingungen ist aber ν_1 optisch nicht wirksam, da das Dipolmoment des Moleküls bei dieser Schwingung nicht geändert wird. Die Oszillationsfrequenzen in dem Doppeldublett bei 2,7 μ entstehen durch Kombination von ν_3 mit ν_1 und $2\nu_2$, also in der üblichen Abkürzung $\nu = \nu_3 + \{\nu_1, 2\nu_2\}$. Die Hauptbanden der Kohlensäure an der Stelle der optisch wirksamen Grundschwingungen sind neuerdings von amerikanischen Forschern[1]) mit leistungsfähigen Gitteranordnungen untersucht und aufgelöst worden. Auch die Bande bei 2,7 μ ist bei Zimmertemperatur von Barker[2]) mit einer Gitteranordnung untersucht worden, wobei aber eine Feinzerlegung nicht erreicht wurde. Die hier angestellten Versuche, die mit Prismenapparaten ausgeführt sind, können naturgemäß, was die Auflösung anlangt, nicht mit den amerikanischen Messungen wetteifern. Soweit das Interesse sich darauf bezieht, aus den bei verschiedenen Schichtlängen und Temperaturen gemessenen Absorptionen auf die Emission der ganzen Bande zu schließen, ist die Auflösung nicht von großer Bedeutung. Hier sind andere Faktoren maßgebender, z. B. die Fernhaltung jeglichen falschen Lichtes und der Schutz vor dem Einfluß der Zimmerluft. Der Ausschluß von falschem Licht, also die Reinheit des Spektrums, wurde dadurch erreicht, daß für die spektrale Zerlegung zwei hintereinandergestellte Spektrometer verwendet wurden.

Bei den Messungen war die Spaltbreite in dem untersuchten Wellenlängengebiet rund 100 Å. Die Bande bei 2,7 μ wurde in Absorption bei den drei verschiedenen Schichtdicken 5,2 cm, 8,0 cm und 11,0 cm und bei Temperaturen von 300° abs. bis 1100° abs. aufgenommen. Der Druck betrug stets eine Atmosphäre. Die Beobachtungen erstreckten sich über einen längeren Zeitraum, in dem eine große Anzahl Meßreihen aufgenommen wurde. Bei jedem Beobachtungspunkt wurde so verfahren, daß zuerst fünf Ablesungen erfolgten, während das Absorptionsgefäß mit reinem Stickstoff gefüllt war. Dann

1) J. Strong, Phys. Rev. **37**, 1565, 1931.

1) P. E. Martin u. E. F. Barker, Phys. Rev. **41**, 291, 1932.

2) E. F. Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.

wurde der Stickstoff abgepumpt, Kohlensäure eingelassen und wieder fünf Messungen ausgeführt. Am Schluß wurde die Kohlensäure wieder durch Stickstoff ersetzt und die fünf Galvanometerausschläge wie am Anfang gemessen. Jeder Beobachtungspunkt ist also ein Mittelwert aus fünf Einzelmessungen. Außerdem wurden die Meßreihen verschiedentlich wiederholt. Die im ganzen erhaltenen Meßergebnisse sind in der Zahlentafel angegeben. Um den Charakter des Absorptionsverlaufes und die Änderungen der Absorption bei Temperaturerhöhung und bei Vergrößerung der Schichtdicke erkennen zu lassen, sind in den Abb. 2 und 3 Beobachtungsresultate für die Schichtdicken 5,2 cm und 11,0 cm wiedergegeben. Man erkennt, daß die kurzwellige und die langwellige Bande sich bei höheren Temperaturen gänzlich verschieden verhalten. Die kurzwellige Bande, die durch die Kombination $\nu_3 + 2\nu_2$ von zwei optisch wirksamen Grundschwingungen entsteht, behält ihren Charakter auch bei höheren Temperaturen bei und zeigt dabei das typische Verhalten einer Bjerrumschen Doppelbande. Der Abstand der beiden Maxima wächst mit der Temperatur, wie man es auch nach dem bekannten $\sqrt{T}$-Gesetz für den Frequenzabstand der Maxima erwartet. Die Übereinstimmung mit diesem Gesetz ist nur qualitativer Natur. In der langwelligeren Doppelbande, die der Kombination $\nu_3 + \nu_1$ der optisch aktiven Grundschwingung ν_3 mit der optisch inaktiven Grundschwingung ν_1 entspricht, wächst im Gegensatz zur ersten Doppelbande das zweite Maximum stärker mit der Temperatur an als das erste Maximum. Die außerdem an dem langwelligeren Teil bei höheren Temperaturen erkennbaren kleinen Nebenmaxima wird man mit dem Auftreten höherer Quantenzustände in Verbindung bringen. Eine genauere Analyse der Kurven war wegen der geringen Auflösung bei diesen Messungen nicht möglich.

Um die Gesamtemission der Bande zu erhalten, wurden die bei den verschiedenen Wellenlängen beobachteten Absorptionswerte mit den Werten der Emission eines schwarzen Körpers

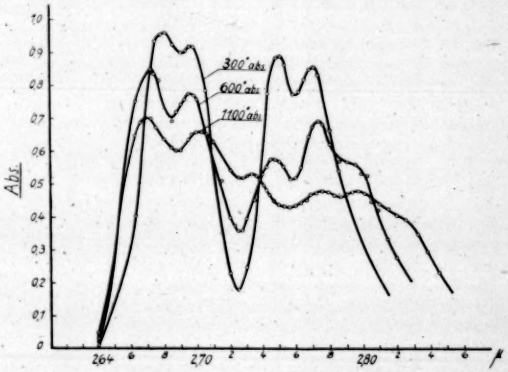


Abb. 3. CO_2-Absorption bei 2,7 μ. Schichtdicke 11,0 cm.

für dieselben Wellenlängen und die gleiche Temperatur multipliziert und dann über den Wellenlängenbereich der Bande numerisch integriert. Das Ergebnis, dividiert durch die Gesamtemission eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur, liefert dann das Emissionsvermögen der Kohlensäureschicht für diese Bande und für die senkrecht die Schicht verlassende Strahlung. Die Logarithmen der auf diese Weise für alle Beobachtungstemperaturen und für die drei Schichten erhaltenen Emissionsvermögen wurden auf Koordinatenpapier kurvenmäßig zur Darstellung gebracht. Aus diesen Kurvenscharen, die hyperbolischen Charakter haben, wurden die in der folgenden Zahlentafel in der zweiten bis vierten Kolonne angegebenen Werte

Tabelle.

Emissionsvermögen E_s der CO_2-Bande $\lambda = 2{,}7\mu$ bei verschiedenen Schichtdicken.

Temperatur °C	E_s für $s = 5{,}2$ cm	8,0 cm	11,0 cm	$\frac{E_{5,2}}{0{,}319}$	$\frac{E_{8,0}}{0{,}436}$	$\frac{E_{11,0}}{0{,}530}$	$E\infty$ (Schack)
300	$2{,}79 \cdot 10^{-3}$	$3{,}53 \cdot 10^{-3}$	$4{,}27 \cdot 10^{-3}$	$8{,}75 \cdot 10^{-3}$	$8{,}10 \cdot 10^{-3}$	$8{,}06 \cdot 10^{-3}$	$9{,}30 \cdot 10^{-3}$
400	$5{,}66 \cdot 10^{-3}$	$7{,}36 \cdot 10^{-3}$	$8{,}89 \cdot 10^{-3}$	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	$1{,}69 \cdot 10^{-2}$	$1{,}68 \cdot 10^{-2}$	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$
500	$8{,}65 \cdot 10^{-3}$	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$	$2{,}71 \cdot 10^{-2}$	$2{,}62 \cdot 10^{-2}$	$2{,}59 \cdot 10^{-2}$	$2{,}37 \cdot 10^{-2}$
600	$1{,}13 \cdot 10^{-2}$	$1{,}50 \cdot 10^{-2}$	$1{,}81 \cdot 10^{-2}$	$3{,}54 \cdot 10^{-2}$	$3{,}44 \cdot 10^{-2}$	$3{,}42 \cdot 10^{-2}$	$3{,}35 \cdot 10^{-2}$
700	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}78 \cdot 10^{-2}$	$2{,}16 \cdot 10^{-2}$	$4{,}23 \cdot 10^{-2}$	$4{,}08 \cdot 10^{-2}$	$4{,}08 \cdot 10^{-2}$	$4{,}27 \cdot 10^{-2}$
800	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}47 \cdot 10^{-2}$	$4{,}83 \cdot 10^{-2}$	$4{,}63 \cdot 10^{-2}$	$4{,}66 \cdot 10^{-2}$	$4{,}85 \cdot 10^{-2}$
900	$1{,}70 \cdot 10^{-2}$	$2{,}21 \cdot 10^{-2}$	$2{,}69 \cdot 10^{-2}$	$5{,}33 \cdot 10^{-2}$	$5{,}07 \cdot 10^{-2}$	$5{,}08 \cdot 10^{-2}$	$5{,}11 \cdot 10^{-2}$

erhalten. Diesen Zahlenangaben wird eine Genauigkeit von rund 2 Proz. zugesprochen. Die in den übrigen Kolonnen angeführten Zahlenwerte werden weiter unten erörtert (vgl. Tabelle, S. 719).

Die nach A. Schack für eine unendlich starke Kohlensäureschicht geltenden Emissionsvermögen E_∞ sind in der letzten Kolonne angeführt. Für die Abhängigkeit der Emission von der Schichtdicke nimmt Schack die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes an. Das Emissionsvermögen E_s der ganzen Bande zeigt dann nach den Schackschen Überlegungen die durch die folgende Beziehung ausgedrückte Abhängigkeit von der Schichtdicke:

$$E_s = E_\infty\left(1 - \frac{1 - e^{-0{,}16 \cdot s}}{0{,}16 \cdot s}\right) = E_\infty \cdot f(s).$$

Bei dieser Beziehung ist vorausgesetzt, daß die verschieden starken Gasschichten stets unter dem Gesamtdruck von einer Atmosphäre stehen. Die Funktion $f(s)$ hat für die drei Schichtdicken 5,2 cm; 8,0 cm; 11,0 cm bzw. die Werte 0,319; 0,436; 0,530. Um die hier gefundenen Werte E_s mit den Schackschen Werten E_∞ zu vergleichen, sind in der fünften bis siebenten Kolonne der Tabelle die Werte $E_s/f(s)$ für die untersuchten drei Schichtdicken mitgeteilt.

Trotz der in mancher Beziehung rohen Grundlagen der Schackschen Überlegungen ist die Übereinstimmung der Zahlenwerte in den vier letzten Kolonnen, wenn man von den niedrigsten Temperaturen absieht, überraschend gut. Daraus folgt im Bereich der hier untersuchten Temperaturen eine Bestätigung der Schackschen Werte $E\infty$ für die Kohlensäurebande $\lambda = 2{,}7\ \mu$ und die Berechtigung, im Sinne der Schackschen Überlegungen die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Schichtdicke auszudrücken. Während hiernach die Schackschen Angaben für die Kohlensäurebande $\lambda = 2{,}7\ \mu$ eine Bestätigung erfahren, gilt diese Übereinstimmung, wenn die erwähnten Meßergebnisse von Dreisch zu Recht bestehen, nicht auch für die übrigen Hauptbanden der Kohlensäure.

Bei dem Aufbau der Versuchsanordnung und bei den Messungen hat der Techniker, Herr Schings, wertvolle Hilfe geleistet.

(Eingegangen 9. August 1934.)

Über den Nachweis des inneren elektrischen Feldes des Seignettesalzes mittels Röntgenstrahlen.

Von H. Staub.

Messungen der Intensität der Röntgeninterferenzen des Seignettesalzes (ohne angelegtes elektrisches Feld) in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, daß zwischen den Curiepunkten eine starke Zunahme der Intensität stattfindet. Dieser Effekt läßt sich durch eine Zunahme der quasielastischen Bindung der Gitterbestandteile durch das innere Feld deuten. Die Resultate ergeben für die lineare Dimension der Dipole Werte von richtiger Größenordnung.

I. Einleitung.

Die Untersuchung des Seignettesalzes ($NaKC_4O_6H_4 \cdot 4H_2O$) mittels Röntgenstrahlen hat gezeigt, daß sich die dielektrischen Anomalien dieses Körpers auch im Röntgeninterferenzbild äußern[1]). Insbesondere wurde der Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Intensität der Interferenzen nachgewiesen. Ferner wurde festgestellt, daß ohne Anwesenheit eines äußeren Feldes die Intensität einer Interferenz bei steigender Temperatur in der Nähe des elektrischen Curiepunktes (plus 24,5° C) plötzlich sehr stark abnimmt. Offenbar ist dieser Intensitätsabfall eine Folge der Abnahme des inneren elektrischen Feldes am Curiepunkt.

Nach der klassischen Theorie von Debye[2]) fällt bei jedem Kristall mit einer Atomsorte die Intensität der Röntgeninterferenzen mit der Temperatur nach dem Gesetz

$$I = I_0 e^{-\frac{4kT}{f}\left(\frac{2\pi \sin\vartheta}{\lambda}\right)}$$

ϑ = Glanzwinkel

f = Quasielastische Bindung der Atome

λ = Wellenlänge der Strahlung.

Unter Berücksichtigung der Quantentheorie und der Gitterdynamik haben Debye[2]) und Waller[3]) den Temperatureinfluß berechnet. Für hohe Temperaturen (T groß gegen die charakteristische Temperatur τ) ergibt sich für eine bestimmte Reflexion wiederum die Beziehung

$$I = I_0 e^{-\frac{aT}{f}}.$$

Für Gitter mit Basis findet Waller, daß der Strukturfaktor durch den Ausdruck

$$\left|\sum_\varkappa \psi_\varkappa e^{-M_\varkappa} e^{2\pi i (w_\varkappa \cdot b)}\right|^2$$

1) Staub, Helv. Phys. Acta **7**, 1, 1934; Physik. Zeitschr. **34**, 292, 1933.
2) Debye, Handb. Experim. Phys. VII, 2, S. 55.
3) Waller, Handb. Experim. Phys. VII, 2, S. 60.

dargestellt werden kann, wo

$$\left|\sum_{\varkappa} \psi_{\varkappa} e^{2\pi i (w_{\varkappa} b)}\right|^2$$

den gewöhnlichen Strukturfaktor ohne Temperatureinfluß bedeutet und $M_{\varkappa}$ für hohe Temperaturen die Form

$$M_{\varkappa} = \frac{a}{f} \cdot T$$

für eine bestimmte Reflexion besitzt. Waller konnte ferner zeigen, daß unter gewissen Annahmen die $M_{\varkappa}$ für alle Atomsorten eines Kristalls dieselben sind, so daß wiederum die Intensität einer Reflexion mit der Temperatur nach dem Gesetz

$$I = I_0 e^{-\frac{aT}{f}}$$

abfällt.

Beim Seignettesalz hat offenbar das innere elektrische Feld, das nur im Temperaturgebiet zwischen den beiden Curiepunkten existiert, einen Einfluß auf den Wert f der quasielastischen Bindung, und zwar derart, daß die Bindung der Dipole durch das innere Feld vergrößert wird. Unterhalb und oberhalb der Curiepunkte muß also die Intensität nach dem Gesetz

$$I = I_0 e^{-\frac{aT}{f}}$$

zwischen den Curiepunkten gemäß

$$I = I_0 e^{-\frac{aT}{f+f'}}$$

abfallen. Hierbei bedeutet f' den Zuwachs der quasielastischen Bindung der Dipole durch das innere Feld. An den Curiepunkten selbst muß die Intensität ziemlich schroff von der einen Kurve zur andern übergehen, entsprechend dem steilen Abfall der elektrischen Polarisation an

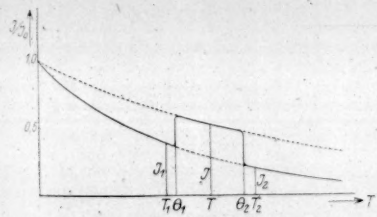


Fig. 1.

diesen Punkten. Es muß sich demnach für die Intensität als Funktion der Temperatur der in Fig. 1 dargestellte Verlauf ergeben. Die beiden Punkte Θ_1 und Θ_2 entsprechen den Curiepunkten.

Da sich bei früheren Messungen tatsächlich ein Intensitätsabfall beim oberen Curiepunkt ergeben hatte, so lag es nahe, die Messungen über die beiden Curiepunkte hinaus fortzusetzen, um dadurch einen weiteren Beweis für die Existenz des inneren elektrischen Feldes zu erhalten.

II. Apparatur.

Bei den Messungen wurde der in einer früheren Arbeit[1]) beschriebene Röntgenspektrograph mit Ionisationskammer und Röhrenverstärkung mit einigen Abänderungen benutzt. Es wurde die von einem feststehenden, in Reflexionslage befindlichen Kristall reflektierte Strahlung gemessen. Als Strahlungsquelle diente wiederum die früher beschriebene Röntgenröhre mit *Cu*-Anode. Da sich die Messungen wegen der Temperaturänderung des Kristalls über längere Zeit erstreckten, so mußte vor allem eine Methode gewählt werden, die gestattete, unabhängig von der Intensität der primären Strahlung zu arbeiten. Zu diesem Zwecke wurde bei jeder Temperatur des Seignettesalzes dessen reflektierte Intensität mit der an einem Kristall konstanter Temperatur reflektierten Intensität verglichen. Da der Curiepunkt des Seignettesalzes nahe bei Zimmertemperatur liegt, so hätte dieses als Vergleichskristall nicht gewählt werden können ohne umfangreiche Maßregeln zur Konstanthaltung der Temperatur. Bei einem anderen Kristall dagegen hätte wegen des andern Reflexionswinkels die Ionisationskammer gedreht werden müssen, wodurch leicht Störungen in der Apparatur entstanden wären. Aus diesen Gründen wurde als Vergleichsreflexion die Reflexion dritter Ordnung der Spaltfläche von Gips gewählt und die Messungen an Seignettesalz an der Reflexion 222 durchgeführt. Die Glanzwinkel dieser Reflexionen sind:

$$\vartheta = 17^\circ 44' \text{ für Gips}$$
$$\vartheta = 17^\circ 34' \text{ für Seignettesalz.}$$

Man sieht, daß die Differenz der Glanzwinkel so klein ist, daß bei großer Öffnung der Ionisationskammer (etwa 1°) beide Reflexionen vollkommen in die Kammer gelangen, ohne daß diese verschoben werden muß.

Die beiden Kristalle wurden auf Träger montiert, die unabhängig voneinander um Achsen gedreht werden konnten, die außerhalb der Achse des Spektrographen lagen. Jeder Kristall konnte auf seinem Träger gesondert eingestellt werden. Abwechselnd konnte somit der Seignettesalzkristall oder der Gipskristall, beide in Reflexionsstellung in den Strahlengang gedreht werden.

1) Staub, Helv. Phys. Acta **7**, 1, 1934.

Durch zwei Anschläge wurde dafür gesorgt, daß die Kristalle immer in die gleiche Lage zum Primärstrahl gelangten. Ein Bild des Spektrographen zeigt Fig. 2. Durch diese Vorrichtung war es möglich, bei jeder Temperatur des Seignettesalzes dessen reflektierte Intensität mit derjenigen des Gipskristalls zu vergleichen. Die Messungen

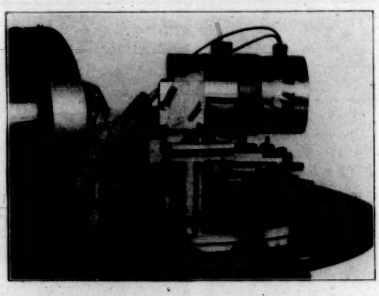


Fig. 2.

zeigten, daß während dieser kurzen Zeit eine merkliche Änderung der mittleren Primärintensität nicht auftrat. Die kurzzeitigen Schwankungen der Strahlung wurden wiederum durch Verwendung einer Ionisationskammer im primären Strahlengang kompensiert. Dagegen wurde zur Erreichung eines stabileren Nullpunktes des Verstärkers die Elektrometertriode mit einer zweiten Röhre zu einer Brückenschaltung zusammengebaut, wodurch eine weitgehende Unabhängigkeit des Nullpunktes von den Schwankungen von der Heiz- und Anodenspannung des Verstärkers erreicht wurde. Die Schaltung ist in Fig. 3 dargestellt. Die zweite Röhre der Brücke braucht nicht die gleiche Elektrometertriode zu sein. Da ja bei der Röhre T_2 Gittervorspannung und Heizstrom beliebig sein können, so hat man die Möglichkeit, bei geeigneter Charakteristik die beiden Größen so einzustellen, daß der Galvanometerausschlag unabhängig von Heiz- und Anodenspannung wird. Die eigentliche Verstärkertriode T_1 war eine Philips-Elektrometerröhre. Die Röhre T_2 war eine Philips B 205, die stark unterheizt ($V_H = 1$ Volt) und der eine positive Gitterspannung ($V_G = +2{,}0$ Volt) erteilt wurde. Bei dieser Anordnung, die selbstverständlich ganz in einem Metallgehäuse eingeschlossen war, gelang es, den Nullpunkt des Galvanometers während mehrerer Stunden vollständig konstant zu halten. Durch Einstellung von W_1 wurde das Galvanometer stromlos gemacht. Die Empfindlichkeit der Anordnung ist allerdings nur halb so groß wie bei Verwendung einer einzigen Röhre. Ist R_2 der Gitterableitwiderstand der zweiten Ionisationskammer, S die Steilheit der Elektrometertriode, so ist der Stromverstärkungsfaktor angenähert $g = \frac{R_2 S}{2}$, während er bei einer Röhre $g = R_2 \cdot S$ ist.

Zur Herstellung der verschiedenen Temperaturen befand sich der Seignettesalzkristall auf der Zwischenwand eines Gefäßes, das mit gekühltem Alkohol gefüllt wurde und einen kleinen Heizofen enthielt (Fig. 4). Das Gefäß selbst wurde auf dem drehbaren Träger durch Bernsteinstützen gehalten und war vollständig von einem wärmeisolierenden Mantel umschlossen. Der Zwischenraum zwischen Mantel und Gefäß wurde mit lockerer Watte ausgefüllt. Die Röntgenstrahlung trat durch zwei sehr dünne Zellophanfenster ein; ebenso waren solche Fenster für die reflektierte Strahlung angebracht. Durch diese Doppelfenster wurde erreicht, daß sich auch bei intensivster Kühlung kein Wasser auf dem Fenster niederschlug und damit eine

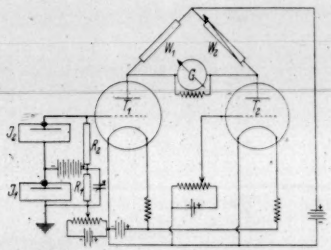


Fig. 3.

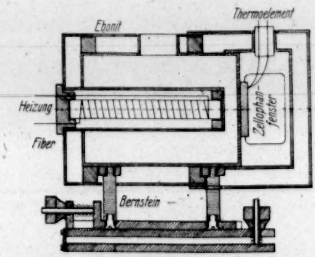


Fig. 4.

Intensitätsänderung vortäuschte. Die Wärmeisolation war so gut, daß nach Abkühlung bis $-40°$ C die Temperatur des Kristalls nur langsam anstieg. Die Temperatur wurde mittels eines dünnen Kupfer-Konstantan-Thermoelementes gemessen, dessen Lötstelle an der Vorderfläche des Kristalls nahe am Rand leicht angepreßt wurde.

Die Kristallplatten, die alle parallel der Ebene 111 geschnitten waren, wurden wiederum nach dem in der früheren Arbeit erwähnten Verfahren hergestellt. Durch größte Sorgfalt beim Schleifen wurde erreicht, daß keine Platte mehr als etwa 30′ von der Ebene 111 abwich. Um sicher zu sein, daß die Kristalle wirklich den maximalen Kristallwassergehalt enthielten, wurden sie vor der Messung mehrere Tage über gesättigter Seignettesalzlösung aufbewahrt.

III. Gang der Messungen.

Nachdem beide Kristalle justiert waren, wurde das Kühlgefäß des Seignettesalzes mit Alkohol von etwa $-50°$ C beschickt, bis der Kristall diese Temperatur angenommen hatte. Dann wurde das System sich selbst überlassen, wodurch die Temperatur langsam anstieg. Während dieses Anstieges wurden die Messungen vorgenommen. Im Laufe einer Messung änderte sich die Temperatur höchstens um 0,5°. Bei jeder Temperatur wurde zunächst der Ausschlag des Galvanometers bei Reflexion der Strahlung am Gipskristall gemessen. Hierauf wurde eine Aluminiumfolie, die 9,05 Proz. der Strahlung absorbierte, in den Strahlengang gebracht. Hieraus ergab sich die Intensität der am Gips reflektierten Strahlung in Einheiten der Galvanometerskala. Hierauf wurde der Gipskristall aus dem Strahlengang gedreht und der Seignettesalzkristall zur Reflexion gebracht. Dabei wurde von Anfang an darauf geachtet, daß die Ausschläge bei Reflexion am Gips und Seignettesalz nur wenig differierten, so daß innerhalb dieses Bereiches die Ausschläge des Galvanometers proportional dem Intensitätsunterschied waren. Aus dieser Messung konnte mit Hilfe des Ausschlages bei Gips die Intensität der am Seignettesalz reflektierten Strahlung bestimmt werden. Zur Kontrolle wurde unmittelbar hernach nochmals der Ausschlag bei Reflexion an Gips bestimmt. Während der Messung über den ganzen Temperaturbereich blieben diese Ausschläge fast völlig konstant, wenn darauf geachtet wurde, daß beim Auswechseln der Kristalle das Galvanometer ausgeschaltet wurde, um große Ausschläge aus der Nullage zu vermeiden. Von $+15°$ C an wurde mittels des Heizofens dauernd etwas Wärme zugeführt und bis etwa $+45°$ C gemessen. Da bei $+54°$ C das Seignettesalz in seinem Kristallwasser schmilzt, können die Messungen nicht weiter ausgedehnt werden.

IV. Ergebnisse.

In Fig. 5 ist das Mittel aus vier Messungen der Intensität als Funktion der Temperatur dargestellt. Diese Messungen wurden an verschiedenen Kristallen durchgeführt und dann so umgerechnet, daß immer bei $-30°$ die reflektierte Intensität $I = 100$ wurde. Wie die Figur zeigt, entspricht der Verlauf der Intensitätskurve vollkommen demjenigen, wie er sich aus den Überlegungen, die in der Einleitung besprochen wurden, ergeben muß. Zum Vergleich sind die beiden Curietemperaturen Θ_1 und Θ_2 nach den elektrokalorischen Messungen nach Kobeko und Kurtschatow[1]) eingezeichnet.

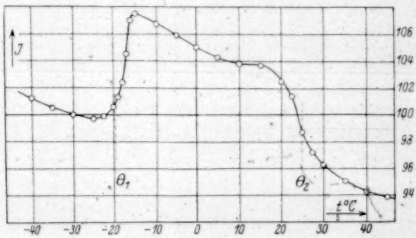


Fig. 5.

Da die Struktur des Seignettesalzes nicht bekannt ist, so kann natürlich auch nicht exakt eine Theorie des gemessenen Effektes gemacht werden. Indessen kann wenigstens größenordnungsmäßig die lineare Dimension der Dipole, die im Gegensatz zu allen dielektrischen Messungen hier eingeht, abgeschätzt werden. Die nachfolgende Berechnung darf natürlich auch nur als größenordnungsmäßige Abschätzung gewertet werden. Aus der Kurve Fig. 5 läßt sich die Temperaturabhängigkeit des inneren Feldes berechnen. Es seien I_1 und I_2 (vgl. Fig. 1) die Intensitäten der reflektierten Strahlung bei den Temperaturen T_1 und T_2, wobei $T_1 < \Theta_1$, $T_2 > \Theta_2$ sein mögen. Bei diesen Temperaturen ist also das innere Feld $\mathfrak{E}_i = 0$. Nach der in der Einleitung angegebenen Beziehung ist somit

$$I_1 = I_0 e^{-\frac{a T_1}{f}}$$

$$I_2 = I_0 e^{-\frac{a T_2}{f}},$$

woraus folgt:

$$\frac{a}{f} = \frac{1}{T_2 - T_1} \lg \frac{I_1}{I_2}. \qquad (1)$$

Es möge nun f' die zusätzliche Bindung durch das innere Feld bedeuten. Dann ist

$$I = I_0 e^{-\frac{a T}{f + f'}}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{a}{f + f'} = \left(\frac{a}{f} T_1 - \lg \frac{I}{I_1} \right) \frac{1}{T}. \qquad (2)$$

1) Kobeko u. Kurtschatow, Zeitschr. f. Phys. **66**, 192, 1930.

Nach Waller[1]) hat a den Wert

$$a = 4k\left(\frac{2\pi \sin\vartheta}{\lambda}\right)^2. \qquad (3)$$

Mit Hilfe der gemessenen Werte läßt sich aus Gleichung (1) bis (3) f' als Funktion der Temperatur bestimmen. Bei dieser Berechnung wurden folgende Zahlen zugrunde gelegt:

$$J_1 = 100 \qquad T_1 = 243°$$
$$J_2 = 94{,}3 \qquad T_2 = 313°$$
$$\vartheta = 17°33' \qquad \lambda = 1{,}54\ \text{Å}.$$

Es läßt sich zeigen, daß zwischen dem inneren Felde $\mathfrak{E}_i$ und der Bindung f' ein einfacher Zusammenhang besteht. Es sei in Fig. 6 $\mathfrak{E}_i$ das

Fig. 6.

innere Feld und $\mu = e \cdot l$ ein elektrischer Dipol, der frei um P drehbar ist und mit $\mathfrak{E}_i$ den Winkel φ einschließt. Die auf den Dipol in P' wirkende Kraft, die ihn parallel dem Feld zu orientieren sucht, ist

$$\mathfrak{K} = -\mathfrak{E}_i e \sin\varphi = -\mathfrak{E}_i e \frac{x}{l} = -\mathfrak{E}_i \mu \frac{x}{l^2},$$

wenn x die Abweichung von P' aus der Ruhelage bedeutet. Somit ist offenbar, da definitionsgemäß $\mathfrak{K} = -fx$ ist:

$$f' = \frac{\mathfrak{E}_i \mu}{l^2}. \qquad (4)$$

Die in Fig. 7 dargestellte Kurve zeigt nach dieser Rechnung den Verlauf des inneren Feldes mit der Temperatur. Zum Vergleich ist der Verlauf

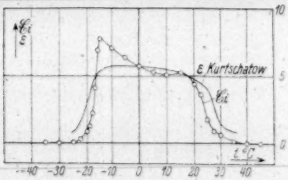


Fig. 7.

der Dielektrizitätskonstanten ε nach J. und B. Kurtschatow[2]) dargestellt, wobei der Punkt bei 0° angeschlossen wurde. Nun ist die DK. ε offenbar auch proportional mit $\mathfrak{E}_i$, da ja

$$\varepsilon\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}_0 + 4\pi P$$

und

$$\mathfrak{E}_i = \mathfrak{E}_0 + cP$$

ist.

$\mathfrak{E}_0$ = äußeres Feld
P = Polarisation
c = Lorentz-Lorenzfaktor.

Hieraus folgt

$$\mathfrak{E}_i = \mathfrak{E}_0\left(1 - \frac{c}{4\pi}(\varepsilon - 1)\right)$$

somit, wenn $\varepsilon \gg 1$

$$\mathfrak{E}_i = K \cdot \varepsilon,$$

Aus der Fig. 6 sieht man, daß der Verlauf der beiden Kurven in der Nähe der Curiepunkte sehr gut übereinstimmt. Etwas abweichend dagegen ist der Verlauf der Kurven zwischen den Curiepunkten. Das ist nicht anders zu erwarten, da ja die ε-Kurven von Kristall zu Kristall stark verschieden sind.

Das innere Feld $\mathfrak{E}_i$ hat nach Messungen von Müller[1]) ungefähr den Wert

$$\mathfrak{E}_i = 6 \cdot 10^6\ \text{Volt/cm}.$$

Das Moment μ läßt sich aus der aus dem Ferromagnetismus bekannten Beziehung

$$\Theta = \frac{c \cdot N\mu^2}{3k}$$

bestimmen.

Nach Müller[2]) hat c den Wert 2,315 und die Curietemperatur beträgt $\Theta_2 = 296{,}75°$; N ist die Anzahl der Dipole pro cm³. Rechnet man pro Molekül einen Dipol, so erhält man

$$\mu = 3{,}7 \cdot 10^{-18}\ \text{abs. Einheiten}.$$

Rechnet man für f' den Wert bei 0°C aus (1) bis (3), so erhält man:

$$f' = 4{,}78 \cdot 10^3\ \text{Dyn/cm}.$$

Hieraus folgt für die Länge l des Dipols:

$$l = 0{,}4\ \text{Å}.$$

Ferner für die Ladung e des Dipols:

$$e = 9{,}44 \cdot 10^{-10}\ \text{abs. Einheiten}$$
$$= 2\ \text{Elementarladungen}.$$

Wie man sieht, ist die Größenordnung der erhaltenen Zahlen durchaus richtig.

Für die gewöhnliche quasielastische Bindung f erhält man

$$f = 10 \cdot 10^3\ \text{Dyn/cm}.$$

1) l. c.
2) J. u. B. Kurtschatow, Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion **3**, 321, 1933.

1) Müller, Phys. Rev. **40**, 1051, 1932.
2) Müller, Phys. Rev. **45**, 500, 1933.

Daraus läßt sich größenordnungsmäßig die Bestrahlfrequenz ν und die charakteristische Temperatur τ bestimmen. Es ist nach Waller[1])

$$\tau = \frac{h}{2\pi k}\sqrt{\frac{3f}{m}},$$

wo m die Masse eines schwingenden Teilchens ist. Rechnet man das mittlere Gewicht eines Teilchens, ohne die Wasserstoffatome, da diese zur Zerstreuung der Röntgenstrahlen nicht beitragen, so ist

$$m = 16{,}9\, m_H = 2{,}78 \cdot 10^{-23}\,\text{gr}.$$

Außerhalb der Curiepunkte ist somit

$$\tau = \frac{h}{2\pi k}\sqrt{\frac{3f}{m}} = 249^\circ\,\text{abs}.$$

bei 0° C:

$$\tau' = \frac{h}{2\pi k}\sqrt{\frac{3(f+f')}{m}} = 303^\circ\,\text{abs}.$$

Ferner ergeben sich die Reststrahlfrequenzen

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}} = 3{,}0 \cdot 10^{12}\,\text{sec}^{-1}; \quad \lambda = 100\,\mu$$

$$\nu' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f+f'}{m}} = 3{,}67 \cdot 10^{12}\,\text{sec}; \quad \lambda = 82\mu$$

Diese Werte sind ebenfalls von der richtigen Größenordnung. Es ergibt sich somit, daß bei den Curiepunkten eine außerordentlich starke Verschiebung der Reststrahlenfrequenz eintreten müßte. Leider sind darüber noch keine Messungen bekannt.

Es ist ferner zu bemerken, daß bei unserer Berechnung vorausgesetzt wurde, daß $T > \tau$ sei. Die Ergebnisse zeigen aber, daß τ ungefähr im gemessenen Temperaturbereich liegt. Dieser Umstand fällt jedoch nicht so sehr ins Gewicht. Die asymptotischen Formeln Wallers für $\tau > T$ und $\tau < T$ unterscheiden sich bei $\tau = T$ nur um einen Faktor

$$\left(\frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6}\right) = 1{,}9,$$

was für die oben durchgeführte größenordnungsmäßige Abschätzung keine Rolle spielt.

Herrn Prof. Dr. P. Scherrer möchte ich auch an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit bestens danken.

1) Vgl. Handb. Experim. Phys. VII, 2, S. 60ff.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

(Eingegangen 20. Juni 1934.)

Der Einfluß der Raumladung auf die Meßergebnisse bei Ionisationsstrommessungen.

Von Adolf Trost.

Es wird gezeigt, daß bei Ionisationsstrommessungen nach der Entlade- oder Auflademethode bei hohen Drucken, großem Kammervolumen und starker Ionisierung die Meßresultate durch Raumladungen wesentlich beeinflußt werden können. Für die Effekte, die sich zerlegen lassen in Anhäufung der Raumladung bei abnehmender Spannung, zeitliche Verschiebung zwischen Ionisierung und Registrierung und Änderung der Kammerkapazität, werden Formeln aufgestellt, mit denen ihr Einfluß bei beliebiger Kammerform, Gasart, Druck, Ionisierungsstärke und Spannung berechnet werden kann.

Die Bestimmung der Intensität von ionisierenden Strahlen geschieht meistens durch Messung des Sättigungsstromes mit einer Ionisationskammer nach der Auflade- oder der Entlademethode, woraus dann durch einfache Rechnung die Zahl n der in der Sekunde und im Kubikzentimeter gebildeten Ionenpaare als Maß für die Strahlenintensität gefunden wird. Dabei wird gewöhnlich angenommen, daß die Bestimmung der Kapazität der Meßanordnung sowie der Voltempfindlichkeit des Elektrometers ausreicht, um nach der Formel $i = CV$ den Strom und damit n zu berechnen, vorausgesetzt, daß die Spannung hoch genug ist, um Sättigungsstrom in der Kammer zu geben. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Verhältnisse nicht ganz so einfach sind, daß vielmehr durch die im ionisierten Kammervolumen auftretenden Raumladungen Effekte, wie z. B. Änderung der Kapazität der Ionisationskammer, entstehen. Obgleich im allgemeinen vernachlässigbar klein, können die daraus entspringenden Korrektionsglieder bei großem Kammervolumen, bei hohem Druck und starker Ionisation größere Werte annehmen. Es werden daher im folgenden Formeln entwickelt, aus denen die zu erwartenden Einflüsse bei beliebiger Dimension und Form der Kammer, Gasart, Ionisierungsstärke, Druck und Spannung berechnet werden können. Zahlenwerte werden für eine Meßreihe angegeben, die zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der natürlichen Ionisation in Argon in einer zylindrischen Kammer gemacht wurde.

Es werde zunächst der einfachste Fall einer homogenen Volumenionisation betrachtet. Das Auftreten von Raumladung bedingt Änderungen der Feldstärke $\mathfrak{E}$ nach der Formel

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = 4\pi e(\varrho_+ - \varrho_-),$$

wobei e die Elementarladung und ϱ_+ die Ionendichten bedeuten. Diese Änderung der Feldverhältnisse verursacht eine Änderung der Kapazität des Systems; da die Raumladungsdichten von der angelegten Spannung abhängig sind, wird damit die Kapazität des Systems spannungsabhängig.

Ist i die Ladungsmenge, die in der Zeiteinheit auf die mit dem Elektrometer verbundene Elektrode auftrifft, bedeutet ferner q die Ladung bei der Spannung V, Cg die ursprüngliche Gesamtkapazität des Systems (Elektrometer plus Kammer), C die ursprüngliche Kapazität des Kammerinnern allein und ΔC die Änderung davon, so gilt die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= (Cg + \Delta C)\dot{V} + \dot{C}V = i \\ i &= Cg\dot{V}\left(1 + \frac{\Delta C}{Cg} + \frac{\dot{C}}{Cg}\frac{V}{\dot{V}}\right). \end{aligned}\right| \quad (1)$$

i ist jedoch nicht gleich dem gesuchten Ionisationsstrom i_0, den man bei einer Messung mit einem Strommeßinstrument (konstante angelegte Spannung) erhalten würde, denn bei der Entlade- oder Auflademethode, um die allein es sich hier handelt, bewirken die Raumladungen einen weiteren Fehler: die Raumladung ist nicht konstant, sondern nimmt bei abnehmender Spannung infolge der sich verringernden Ionengeschwindigkeiten zu. Ein Teil der entstehenden Ionenpaare wird also dazu verwendet, die Raumladung aufzubauen und wird dadurch der Ionisationsstrommessung entzogen.

Bei Ionisation mit Wellen- oder Korpuskularstrahlung haben wir es nie mit homogener Volumenionisation, sondern stets mit Kolonnenionisation zu tun. Zur Vereinfachung machen wir die Annahme, daß das Kammervolumen gleichmäßig und genügend dicht mit Kolonnen durchsetzt ist.

An die Stelle der konstanten Anzahl der pro sec und cm³ entstehenden Ionenpaare ist nun die von der Feldstärke und damit von Ort und Spannung abhängige Anzahl derjenigen Ionenpaare zu setzen, die im Zeitmittel der Rekombination in den Kolonnen pro sec und cm³ entrinnen. Sie werde zur Abkürzung als „wirksame Ionisierung" bezeichnet. Bei der Änderung der Feldverhältnisse durch die Raumladung ändert sich nun natürlich auch die wirksame Ionisierung, doch ist die damit verknüpfte Änderung des Ionisationsstromes klein gegenüber den anderen Raumladungseffekten, sie sei daher bei der Rechnung nicht berücksichtigt. Ein weiterer Effekt ergibt sich jedoch bei hohen Drucken dadurch, daß die Ionen bei den kleinen Geschwindigkeiten einige Zeit benötigen, um vom Entstehungsort an die Elektrode zu gelangen. Die Anzahl der ankommenden Ionen entspricht der wirksamen Ionisierung bei derjenigen Spannung, die zur Zeit der Entstehung vorhanden war, gemessen wird die Anzahl jedoch bei der Spannung, die zur Zeit der Ankunft auf der Elektrode vorhanden ist.

Es sind also die Auswirkungen folgender drei Effekte zu berechnen:

1. Effekt: Anhäufung der Raumladung mit abnehmender Spannung.
2. Effekt: Zeitliche Verschiebung zwischen Ionisierung und Registrierung, bedingt durch die Laufzeit der Ionen.
3. Effekt: Änderung der Kammerkapazität durch die Raumladung.

Der erste und, wie sich zeigen wird, größte Effekt bewirkt eine Verkleinerung des Ionisationsstromes gegenüber den Ergebnissen bei direkter Strommessung, die beiden anderen Effekte bewirken eine Vergrößerung.

Wichtig ist für alle folgenden Betrachtungen die Kenntnis des Feldverlaufs bei Anwesenheit von Raumladung, er sei daher zunächst berechnet; unmittelbar daraus ergibt sich die Kapazitätsänderung, also der 3. Effekt.

Feldverlauf bei Berücksichtigung der Raumladung und Änderung der Kapazität (3. Effekt).

Es werde homogene Volumenionisation vorausgesetzt, außerdem werde, wie auch bei allen folgenden Rechnungen, die Verminderung der Raumladung durch die räumliche Rekombination vernachlässigt.

Die Anzahl der pro sec und cm³ entstehenden Ionenpaare sei n, ϱ_+ bezeichne die Ionendichte und u_+ die Beweglichkeit.

Fig. 1.

Im Fall des Zylinderkondensators (Fig. 1) bekommt man bei positiver Innenelektrode[1])

$$2\pi r \varrho_- u_- E(r) = \pi(r_a^2 - r^2)n$$

damit

$$\varrho_- = \frac{n(r_a^2 - r^2)}{2rEu_-} \quad \text{und analog} \quad \varrho_+ = \frac{n(r^2 - r_i^2)}{2rEu_+}.$$

1) Sämtliche folgenden Rechnungen sind bei dieser Feldrichtung durchgeführt; bei entgegengesetzter Feldrichtung sind die + und − Zeichen in den Formeln zu vertauschen.

Entsprechende Ausdrücke erhält man im Fall des Platten- und des Kugelkondensators. Setzt man diese in die Feldgleichung

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = 4\pi e(\varrho_+ - \varrho_-)$$

ein, so lassen sich die Differentialgleichungen integrieren. Berücksichtigt man die Randbedingungen und führt außerdem geeignete Größen wie das Volumen J, die Kapazität C und die Spannung V ein, so ergibt sich in allen drei Fällen der einfache Ausdruck

$$E = E_0 \sqrt{1 - a u_+ x \left(1 - \frac{u_+ + u_-}{2 u_+} x\right)}. \quad (2)$$

Dabei bedeutet E_0 die Feldstärke bei Abwesenheit von Raumladung; außerdem ist eingeführt

$$a = \frac{e}{2\pi u_+ u_-} \frac{I^2 n}{C^2 V^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{r}{r_a}\right)^f = x \quad (2a)$$

wobei

$f = 1$ für den Plattenkondensator
$f = 2$ für den Zylinderkondensator
$f = 3$ für den Kugelkondensator.

Die Änderung wird ein Maximum für $x_k = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$ (zugleich neutrale Stelle, wo $\varrho_+ + \varrho_- = 0$).

Über den Gültigkeitsbereich der Formel läßt sich folgendes aussagen: Durch die Raumladung wird die Feldstärke bei gleicher Flächenladung auf der Elektrode in der Gegend von x_k kleiner und würde nach der Formel für eine bestimmte Spannung V_k schließlich 0 und sogar imaginär. Dies ist nicht möglich, denn gerade dort, wo die Feldstärke und damit die Ionengeschwindigkeiten sehr klein werden, entstehen starke Raumladungen und damit starke Rekombination. Unsere Rechnung dürfte daher bis herab in die Gegend von V_k richtige Werte liefern; die Berechnung von V_k liefert eine ungefähre Angabe darüber, bei welchen Spannungen die räumliche Rekombination merkbar einsetzt. Experimentell ergab sich das starke Umbiegen der Ionisationsstromkurven bei einer zwei bis dreimal so großen Spannung.

Um aus (2) die Kapazitätsänderung zu erhalten, entwickeln wir

$$E = E_0 \left[1 - \frac{a}{1} u_+ x \left(1 - \frac{u_+ + u_-}{2 u_+} x\right) - \cdots\right].$$

Durch Integration erhält man die Spannung $V = \int_{r_i}^{r_a} E\, dr$ in Funktion der Ladung und damit die Kapazität $(C + \Delta C)$.

Es ergibt sich

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{a}{4} u_+ \left| 1 - \frac{u_+ + u_-}{(2f+1) u_+} \right| g. \quad (3)$$

Dabei ist

$$g = \begin{cases} = 1 & \text{für den Plattenkondensator} \\ = \dfrac{C}{l/2} & \text{für den Zylinderkondensator} \\ = \dfrac{C}{r_a} & \text{für den Kugelkondensator.} \end{cases}$$

Ferner wird

$$\frac{\dot{C}}{C_g} \frac{V}{\dot{V}} = -\frac{2\Delta C}{C_g} \quad \text{damit} \quad \frac{\Delta C}{C_g} + \frac{\dot{C}}{C_g} \frac{V}{\dot{V}} = -\frac{\Delta C}{C_g}. \quad (4)$$

Diese Formeln sind für die ganz verschiedengeformten Kondensatoren gleichartig, es ist daher anzunehmen, daß man mit ihnen auch bei beliebig geformten Kondensatoren den Einfluß der Raumladung auf die Kapazität angeben kann. Die Formel gilt für Spannungen $V > V_k$ oder für $a < a_k$ [siehe (2a)], dabei ist

$$a_k = \frac{2(u_+ + u_-)}{u_+^2}.$$

Bei unseren Versuchen mit Argon ergab sich bei einem Kammerinhalt von 20,5 Liter, einer Kapazität von 5,89 cm und einem Druck von 85 Atm folgende Tabelle:

Volt	75	100	200	400
$\frac{\Delta C}{C}$ in Proz.	2,0	1,0	0,3	0,1

Unterhalb von 100 Volt kommt also die Korrektion in die Größenordnung von Prozenten.

Die einfache Formel $i = C g \dot{V}$ geht unter Berücksichtigung von (1), (3) und (4) über in

$$i = C g \dot{V} \left| 1 - \frac{a}{4} u_+ \frac{C}{C g} \left[1 - \frac{u_+ + u_-}{(2f+1) u_+}\right] g \right| \quad (5)$$

Anhäufung der Raumladung bei abnehmender Spannung (1. Effekt) und zeitliche Verschiebung zwischen Ionisation und Registrierung (2. Effekt).

Die Zeit, die ein Ion braucht, um den Weg r zwischen Entstehungsort und Elektrode zurückzulegen, sei τ. Wir betrachten die Ionenmenge, die im Zeitelement dt an der Innenelektrode eintrifft. Für das Zeitelement $(dt)'$, in dem die betreffenden Ionen an der Stelle r gebildet wurden, ergibt sich

$$(dt)' = dt - \frac{\partial \tau}{\partial t} dt = dt \left(1 - \frac{\partial \tau}{\partial t}\right).$$

Die wirksame Ionisation an der Stelle r zur Zeit $(t = -\tau)$ wird

$$n' = n - \frac{\partial n}{\partial t}\tau = n\left(1 - \frac{1}{n}\frac{dn}{dV}\cdot\dot{V}\cdot\tau\right).$$

Damit erhält man für die vom Volumenelement dv herrührende; zur Zeit dt an der Innenelektrode eintreffende Ionenmenge

$$n'(dt)'dv = n dt\left[1 - \frac{\partial\tau}{\partial t} - \frac{\dot{V}}{n}\frac{dn}{dV}\tau\right]dv.$$

Die Laufzeit τ der Ionen bestimmt sich aus der Gleichung

$$d\tau = \frac{dr}{u_E} \qquad (6)$$

durch Integration.

Beim ungestörten Feld erhält man aus (6) die Beziehung

$$\frac{\partial\tau}{\partial t} = -\tau\frac{\dot{V}}{V}.$$

Damit erhält man für das ungestörte Feld

$$n'(dt)'dv = n dt\left[1 + \tau\frac{\dot{V}}{V}\left(1 - \frac{V}{n}\frac{dn}{dV}\right)\right]dv.$$

Das Glied $\frac{V}{n}\frac{dn}{dV}$ ist in dem von uns betrachteten Spannungsbereich stets wesentlich kleiner als 1, da die Ionisationsspannungskurven die in Fig. 2

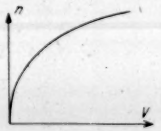


Fig. 2.

gezeichnete Form haben, so daß der 1. Effekt den 2. Effekt überwiegt.

Die Integration über das Kammervolumen liefert die gesamte, in der Zeiteinheit auf der Innenelektrode eintreffende Ionenmenge und damit die gesuchte Größe i.

Es ergibt sich

$$i = \int_{\text{Vol.}} n\left[1 + \tau\frac{\dot{V}}{V}\left(1 - \frac{V}{n}\frac{dn}{dV}\right)\right]dv. \qquad (7)$$

Bei dieser Integration treten nun Teilintegrale auf von der Form

$$\int_0^{r_a} n(r) r^s dr.$$

Wir führen Mittelwerte $\bar{n}_s$ der Ionisierung oder auch mittlere Feldstärken $\bar{\mathfrak{E}}_s$ ein, die wir folgendermaßen definieren:

$$\bar{n}_s = \frac{\int_0^{r_a} n(r) r^s dr}{\int_0^{r_a} r^s dr}; \quad n(\bar{E}_s) = \frac{\int_0^{r_a} n(E) r^s dr}{\int_0^{r_a} r^s dr}.$$

Zur Berechnung dieser Mittelwerte müssen wir die Funktion $n(E)$ kennen. Wir legen unseren Berechnungen die Jaffé-Großsche Theorie[1]) zugrunde, die nach unseren Versuchen zwar quantitativ nicht ausreicht, aber immerhin qualitativ richtige Ergebnisse liefert, was für eine Berechnung von Mittelwerten ausreichend ist.

Es gilt nach dieser Theorie

$$n(E) = \frac{C_1 p}{1 + C_2 p \ln\frac{C_3 p}{E}}.$$

Dabei sind C_1, C_2 und C_3 Konstanten, p bedeutet den Druck. Von Groß wurde die Berechnung für den wichtigsten Fall, nämlich die Bestimmung von $\bar{n}_2$ bzw. $\bar{E}_2$, durchgeführt[2]), doch wurde am Ende der Integration bei der Entwicklung der Funktion $Ei\,x = \int^{\infty}\frac{e^{-x}}{x}dx$ nur das 1. Glied der Reihe berücksichtigt, was aber einen wesentlichen Fehler bedeutet. Es ergibt sich nämlich dann als mittlere Feldstärke die Randfeldstärke E_a, während man bei Berücksichtigung des nächsten Gliedes die Beziehung $\bar{E}_2 = E_a\,|\,2$ erhält.

Allgemein ergibt sich

$\bar{n}_s = n\left(e^{\frac{1}{s}}E_a\right)$ ferner $\bar{n}_s^2 = n^2\left(e^{\frac{1}{s}}E_a\right)$ oder $\bar{E}_s = e^{\frac{1}{s}}E_a$.

(e = Basis der natürlichen Logarithmen).

Ersetzt man noch in den Mittelwerten die Feldstärken durch die Spannungen V, so daß man Mittelwerte erhält, die sich direkt aus den mit der betreffenden Kammer experimentell bestimmbaren Ionisations-Stromspannungskurven ablesen lassen, so ergibt sich aus (6) und (7) im ungestörten Fall die Gleichung:

$$i = i_0\left\{1 - \frac{a}{4}u_+\frac{C}{Cg}\frac{n(Ve^{-1/2f})}{n(V)}\left[1 - \left(\frac{V}{n}\frac{dn}{dV}\right)_{Ve^{-1/2f}}\right]\right\}. \qquad (8)$$

Die Größen a und f haben wieder dieselbe Bedeutung wie oben.

1) Groß, Zeitschr. f. Phys. **78**, 271, 1932; Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913.
2) Groß, Zeitschr. f. Phys. **80**, 125, 1933.

Will man den Einfluß der Feldverzerrungen durch die Raumladungen berücksichtigen, so hat man in (6) den für E unter (2) berechneten Wert einzusetzen. Die Integrationen lassen sich streng durchführen, man erhält als Resultat

$$i = i_0 \left| 1 - \frac{a}{4} u_+ \frac{C}{C_g} \frac{n(Ve^{-1/2f})}{n(V)} \left[2 \frac{b\left(\sqrt{1+b^2}-1\right)}{\left[\frac{a}{2} u_+ \left(1+\frac{u_-}{u_+}\right)\right]^{3/2}} - \left(\frac{V}{n}\frac{dn}{dV}\right)_{Ve^{-1/2f}} 2 \frac{\ln\left(b+\sqrt{1+b^2}\right)+\frac{1-\sqrt{1+b^2}}{b}}{\sqrt{\frac{a}{2} u_+ \left(1+\frac{u_-}{u_+}\right)}} \right] \right|. \quad (9)$$

Dabei wurde eingeführt

$$b^2 = \frac{\frac{a}{2} u_+ \left(1+\frac{u_-}{u_+}\right)}{1 - \frac{a}{2} u_+ \frac{1}{1+\frac{u_-}{u_+}}}$$

Für $a \to 0$ geht die Formel (9) in die Formel (8) über.

Zusammenstellung der Formeln und zahlenmäßige Diskussion.

Das Ergebnis der obigen Berechnungen läßt sich in folgender Formel zusammenfassen (die mit dem Elektrometer verbundene Elektrode ist positiv, vgl. Fußnote S. 726):

$$i_0 = C_g \dot{V} \left| 1 + \frac{a}{4} u_+ \frac{C}{C_g} \frac{n(Ve^{-1/2f})}{n(V)} \left[2 \frac{b\left(\sqrt{1+b^2}-1\right)}{\left[\frac{a}{2} u_+ \left(1+\frac{u_-}{u_+}\right)\right]^{3/2}} - \left(\frac{V}{n}\frac{dn}{dV}\right)_{Ve^{-1/2f}} 2 \frac{\ln\left(b+\sqrt{1+b^2}\right)+\frac{1-\sqrt{1+b^2}}{b}}{\sqrt{\frac{a}{2} u_+ \left(1+\frac{u_-}{u_+}\right)}} \right.\right.$$

1. Effekt 2. Effekt

$$\left.\left. - \left(1 - \frac{1+\frac{u_-}{u_+}}{2f+1}\right) g \frac{n(V)}{n(Ve^{-1/2f})} \right] \right|,$$

3. Effekt

wobei

$$a = \frac{e}{2\pi u_+ u_-} \frac{I^2 n(V)}{C^2 V^2}$$

und

$$b^2 = \frac{\frac{a}{2} u_+ \left(1+\frac{u_-}{u_+}\right)}{1 - \frac{a}{2} u_+ \frac{1}{1+\frac{u_-}{u_+}}}.$$

f	g
1	l Plattenkondensator
2	$\frac{C}{l/2}$ Zylinderkondensator (l Kammerlänge)
3	$\frac{C}{r_a}$ Kugelkondensator (r_a äußerer Radius)

Erklärung der Zeichen:

i_0 = Ionisationsstrom mit Strommeßinstrument
e = Elementarladung
u = Beweglichkeit
n = mittlere wirksame Ionisierung
I = Kammerinhalt
C_g = Gesamtkapazität
C = Kapazität des Kammerinnern
V = angelegte Spannung.

Wie Formel (3), zeigt auch diese Endformel nur ganz geringfügige Unterschiede für diese drei sehr verschiedenen Kondensatorformen, es ist daher möglich, mit ihr auch bei jeder beliebigen Kondensatorform die Raumladungseinflüsse näherungsweise zu bestimmen.

Der zahlenmäßigen Diskussion der Formel seien unsere Versuchsergebnisse an Argon bei Benutzung einer zylindrischen Kammer zugrunde gelegt.

Es war

$I = 20{,}5$ L $l = 75$ cm
$Cg = 22{,}4$ cm $C = 5{,}83$ cm.

Bei einem Druck von 85 Atm. ergibt sich für Spannungen über 80 Volt (Beginn der räumlichen Rekombination):

Volt	80	100	150	200	300	500	800	1300
Einfluß in Proz.	3,7	2,5	1,0	0,65	0,2	0,1	0,04	0,02

(Bei kleinerer Gesamtkapazität oder entgegengesetzter Feldrichtung wären die Einflüsse wesentlich größer gewesen.)

Um einen Vergleich über den Einfluß der Einzeleffekte zu erhalten, schreiben wir die Formel zahlenmäßig hin (Spannung 80 Volt):

$$i_0 = CgV\,[1 + 0{,}049\,(1{,}08 - 0{,}25 - 0{,}07)].$$

Man sieht, daß der Einfluß der Kapazitätsänderung klein ist. Allgemein kann dieser Effekt bei einer reinen Fehlerabschätzung vernachlässigt werden, nur beim Plattenkondensator oder ähnlich gebauten Kammern ist er zu berücksichtigen.

Zur Übersicht über den Einfluß der Feldverzerrung durch Raumladungen seien die durch ihn hinzugekommenen Faktoren in einer Tabelle zusammengestellt (berechnet für Argon bei 85 Atm.):

Volt	∞	101	68	54	46	41	37	34	32,5	($V_k = 31$ Volt)
a	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	($a_k = 0{,}93$)
$2\,\dfrac{b\,(\sqrt{1+b^2}-1)}{\left[\dfrac{a}{2}\,u_+\left(1+\dfrac{u_-}{u_+}\right)\right]^{\frac{3}{2}}}$	1,0	1,05	1,13	1,26	1,5	1,8	2,3	3,3	5,8	
$2\,\dfrac{\ln\left(b+\sqrt{1+b^2}\right)+\dfrac{1-\sqrt{1+b^2}}{b}}{\sqrt{\dfrac{a}{2}\,u_+\left(1+\dfrac{u_-}{u_+}\right)}}$	1,0	1,02	1,04	1,06	1,1	1,15	1,2	1,3	1,65	

Die in der Rechnung vernachlässigte räumliche Rekombination setzt bei etwa 80 Volt ein, die Fehlerberechnungen sind daher bis etwa zu dieser Spannung herab zuverlässig. In diesem Gebiet sind jedoch die von der Feldstörung herrührenden Faktoren noch wenig von 1 verschieden. Unterhalb dieser Spannung tritt der 1. Effekt stark in Vordergrund.

Man kann nach Obigem zwei Gebiete unterscheiden:

Oberhalb der Spannung V_r, bei der die räumliche Rekombination einsetzt, beträgt der durch die Raumladung verursachte relative Fehler in der Ionisationsstrommessung

$$\frac{\Delta i}{i_0} = -\frac{e}{8\pi u_-}\frac{I^2}{CC_gV^2}n\left(Ve^{-u_+/2f}\right)\left[1-\left(\frac{V\,dn}{n\,dV}\right)_{Ve^{-u_+/2f}}\right].$$

Beim Plattenkondensator und ähnlich gebauten Kondensatoren ist noch der Kapazitätseffekt zu berücksichtigen.

Für das Gebiet zwischen den Spannungen V_r und V_k läßt sich für den Fehler eine obere Grenze angeben, es ist nämlich

$$\frac{\Delta i}{i_0} < \frac{e}{8\pi u_-}\frac{I^2n}{CC_gV^2}\,\frac{2b\left(\sqrt{1+b^2}-1\right)}{\left[\dfrac{a}{2}\,u_+\left(1+\dfrac{u_-}{u_+}\right)\right]^{3/2}}.$$

Man sieht, daß es für die Rechnung praktisch ist, zunächst die Spannung V_r aufzusuchen und erst dann für die Spannungsgebiete unterhalb und oberhalb V_r die Einflüsse der Raumladung zu berechnen. Dabei ist V_r das Zwei- bis Dreifache von V_k, und V_k berechnet sich aus $a_k = \dfrac{2\left(1+\dfrac{u_-}{u_+}\right)}{u_+}$.

Die Einflüsse sind proportional zum Quadrat des Kammerinhalts, proportional zur Ionisierungsstärke, umgekehrt proportional zum Quadrat der Kapazität und umgekehrt proportional zur Beweglichkeit (damit proportional zum Druck).

Die Formeln zeigen, daß man bei derselben Kammer je nach der Feldrichtung und der Elektrometerkapazität verschiedene Meßresultate erhält.

Herrn Prof. Regener bin ich für seine fördernde Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet, ebenso danke ich Herrn Dr. Lenz.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule. Mitte Juni 1934.

(Eingegangen 20. Juni 1934.)

Über die Zustandsgleichung für Gase II[1]).

Von K. Jablczynski.

In der vorigen Abhandlung[2]) bin ich zum Schlusse gekommen, daß die Volumkorrektion b in der van der Waalsschen Gleichung konstant bleibt, dagegen der Druckkoeffizient a vom Volumen und von der Temperatur abhängig ist. Die Gleichung soll somit lauten:

$$\left(p + \frac{f(wT)}{w^2}\right)(w - b) = RT\,. \qquad (1)$$

Die Konstante b.

Van der Waals hat theoretisch bewiesen, daß b das vierfache Volumen der im Gase befindlichen Molekeln bedeutet[3]). Es läßt sich leicht der Molekelradius R daraus berechnen:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{1000\,b}{4A}\ \text{cm}^3, \qquad (2)$$

wenn b in Mollitern ausgedrückt ist; die Avogadrosche Konstante A wurde zu $6{,}06 \cdot 10^{23}$ angenommen.

In der Tabelle I sind die so berechneten Radien mit den „wahren", von Sutherland[4]) aus der inneren Reibung der Gase ermittelten und schon von der Temperatur unabhängigen (mit Ausnahme sehr niederer Temperaturen) verglichen. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert. Es ist also umgekehrt möglich, die b-Konstante aus der inneren Reibung der Gase abzuleiten.

Aus dem zweiten Viriale der allgemeinen Zustandsgleichung hat Keesom[5]) die Radien von O_2, N_2 und H_2 abgeleitet und folgende Werte bekommen: 1,325, 1,495 und $1{,}16 \cdot 10^{-8}$ cm; sie stehen denen sehr nahe, die ich gefunden habe. Dagegen zeigt die Mehrzahl der in der Literatur angegebenen R-Werte beträchtliche Unterschiede; so finden wir[6]) z. B. für CO_2 $R = 1{,}614$ (in Tabelle I: 1,468), für He $R = 1{,}321$ (statt 0,97) usw.

Tabelle I.

Molekelradien R.

Gas	b	$R \cdot 10^8$ aus b	$R \cdot 10^8$ nach Sutherland
C_2H_4	0,0454	1,647	1,655
CO_2	0,0320	1,468	1,45
CO	0,0310	1,451	1,37
O_2	0,0252	1,354	1,355
N_2	0,0310	1,451	1,475
H_2	0,0140	1,114	1,085
He	0,00994	0,993	0,96

Die Funktion $a = f(wT)$.

Im Jahre 1887 haben Ramsay und Young[1]) eine allgemeine Zustandsgleichung aufgestellt:

$$p = F_1(w)\,T - F_2(w)\,, \qquad (3)$$

worin $F_1(w)$ und $F_2(w)$ vom Volumen und von der Natur des Gases abhängig sind. Amagat[2]) hat schon früher bewiesen, daß gasförmiges CO_2 und C_2H_4 den Bedingungen der Gleichung (3) entsprechen, obwohl er keine weiteren Folgerungen daraus zog. Nach Ramsay und Young zeigt der Äthyläther, sowohl der gasförmige wie der flüssige, eine gute Übereinstimmung mit der Gleichung (3); der Methyl- und Äthylalkohol stimmen damit nur annähernd überein, wogegen das Wasser davon stark abweicht. Young[3]) untersuchte das Isopentan und bekam im allgemeinen eine gute Konstanz des Spannungskoeffizienten. H. Happel[4]) bedient sich in seiner Theorie der Zustandsgleichung der obigen Gleichung und schreibt, daß sie für mehratomige Substanzen ihre Gültigkeit behält, ja sogar für Argon bis in das flüssige Gebiet hineinreicht.

Die Annahme, daß der Spannungskoeffizient für die Gasphase konstant sei, wie es die Gleichung (3) verlangt, ist sicherlich bei tiefen Temperaturen nicht zutreffend. Um mich zu überzeugen, wieweit die Gleichung (3) ihre Gültigkeit behält, habe ich sie auf die Gase O_2, N_2, CO, C_2H_4 und CO_2 angewendet. Aus dem reichlichen, in der Literatur gefundenen Versuchsmaterial wurden die Drucke für ein konstantes Volumen (womöglich durch eine kleine graphische Interpolation) aufgesucht und in Koordinaten p–T aufgetragen; die Isochoren zeigten sich ohne Ausnahme als fast ideale Geraden. In

1) Ein Teil dieser Publikation wurde dem IX. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie zu Madrid im April d. J. vorgelegt.

2) Physik. Zeitschr. **33**, 536, 1932. Wegen des Versehens bei der Korrektur sollen folgende Druckfehler korrigiert werden. S. 536, Sp. 2, Z. 1 von unten soll es „b" statt „$2b$" heißen; S. 540, Sp. 1, Z. 11 von oben „vierte Kolonne in der Tabelle VIII — Isotherme" zu streichen; ebenda, Z. 12, nach dem Worte „Temperatur" „(Tabelle VIII)" zusetzen; S. 541, Sp. 1, in der Tabelle XI statt „$a = 0{,}184$" soll es „$a = -0{,}184$" heißen; S. 542, Sp. 1, Z. 26 statt „β" soll es „B" heißen; ebenda, Z. 7 und 8 von unten in „VIII (CO), IX (N_2) und X (O_2)" zu ändern.

3) Die Kontinuität usw., VI. Kap., S. 42, 1881.

4) Phil. Mag. (6) **19**, 25, 1910.

5) Physik. Zeitschr. **22**, 129, 1921.

6) A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik, S. 208, 1930.

1) Phil. Mag. **23**, 435, 1887, und **24**, 196, 1887.

2) C. R. **94**, 847, 1882.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 193, 1899.

4) Ann. d. Phys. **21**, 342, 1906.

Fig. 1 und 2 bringe ich als Beispiel Isochoren für die Gase CO und N_2; für Stickstoff reicht der Druck bis zu 600 Atm. und die Temperatur bis zu $-100°$ C. Dies beweist, daß die Gleichung (3) zwischen gewissen Volum- und Temperaturgrenzen ihre Gültigkeit behält.

Daraus können wir einen wichtigen Schluß ziehen; vergleichen wir nämlich die Gleichung (3) mit (1), so ergibt sich, daß die Funktion $a = f(wT)$ bei konstantem Volumen auch eine lineare Funktion der Temperatur sein soll. Da sie aber, wie in der vorherigen Publikation gefunden war[1]), mit der Erhöhung der Temperatur sinkt, so folgt daraus:

$$f(wT) = f_1(w) - f_2(w)\,T \qquad (4)$$

Die Zustandsgleichung soll dann lauten:

$$\left(p + \frac{f_1(w)}{w^2} - \frac{f_2(w)\,T}{w^2}\right)(w - b) = RT. \qquad (5)$$

Keine der bisher bekannten über 50 Modifikationen der van der Waalsschen Gleichung er-

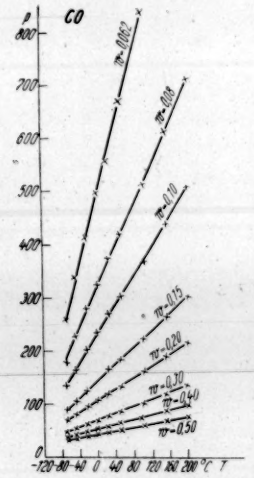


Fig. 1.

innert an die obige. Das erste Zusatzglied $\frac{f_1(w)}{w^2}$ entspricht dem van der Waalsschen Kohäsionsdrucke; das zweite: $-\frac{f_2(w)\,T}{w^2}$ ist mit dem Repulsionsdruck zwischen den Molekeln verknüpft.

1) l. c.

Es ist jetzt klar, daß bei genügend hoher Temperatur das zweite Glied das erstere überwiegt und den inneren Druck negativ macht; so ist das bei H_2 und He schon bei gewöhnlicher Temperatur (siehe vorherige Abhandlung) der Fall; es ist ja längst bekannt, daß der

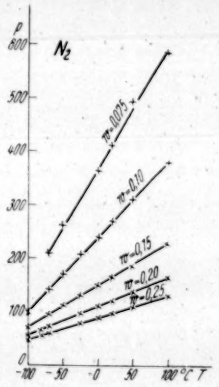


Fig. 2.

Wasserstoff beim Zusammendrücken sich besser wie ein ideales Gas verhält. Auch alle anderen Gase müssen in einen solchen Zustand des negativen inneren Druckes übergehen, wenn die Temperatur genügend hoch ist. Sind die beiden Zusatzglieder gleich, also:

$$f_1(w) = f_2(w)\,T, \qquad (6)$$

so geht das Gas durch den a-Inversionspunkt.

Die Funktion $f_1(w)$.

Der numerische Wert der Funktion $f_1(w)$ kann ohne Kenntnis der Funktion $f_2(w)$ ermittelt werden. Differenziert man nämlich die Gleichung (5) nach p und T bei konstantem Volumen, so bekommt man:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_w = \frac{R}{w - b} + \frac{f_2(w)}{w^2}. \qquad (7)$$

Nach Eliminieren von $f_2(w)$ aus (5) und (7) folgt sofort:

$$f_1(w) = w^2\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_w T - p\right]. \qquad (8)$$

Die Berechnung des Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_w$ ist mit einem sogar ziemlich großen Fehler behaftet, wenn man statt $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)$ den Wert $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ nimmt; um solche Fehler zu vermeiden, habe ich bei verschiedenen Autoren je

zwei solcher Messungen aufgesucht, die ein gleiches oder höchstens um 0,1 Proz. sich unterscheidendes Volumen aufweisen. Die Zahl solcher Paare war natürlich sehr gering, doch genügend, um gewisse Folgerungen daraus abzuleiten.

In den Tabellen II, III, IV, V und VI finden wir die Rechnungsergebnisse für CO, C_2H_4, N_2, O_2 und H_2; in der ersten Spalte sind die Autorennamen angegeben, wobei dem ersten Autor die Versuchsdaten unter I, dem zweiten unter II

Tabelle II.

$f_1(w)$ für CO nach Versuchsdaten von Bartlett[1]).

w Mol./Lit.	Temperaturen in ° C I	Temperaturen in ° C II	Atmosphären I	Atmosphären II	$f_1(w)$
0,7089	150	50	50	25	1,44
0,1657	100	25	200	150	1,34
0,1009	50	25	300	200	1,33
0,09262	25	— 70	300	150	1,46
0,06078	150	25	1000	600	1,31
0,04896	25	— 70	1000	300	1,36
					1,372

Tabelle III.

$f_1(w)$ für C_2H_4 nach Versuchsdaten von Amagat[2]).

w Mol./Lit.	Temperaturen in ° C I	Temperaturen in ° C II	Atmosphären I	Atmosphären II	$f_1(w)$
0,1484	137,5	60	175	100	4,90
0,1262	70	50	125	100	4,68
0,1092	137,5	90	250	175	4,75
0,08748	90	80	250	225	5,03
0,06839	137,5	90	700	500	4,81
0,05954	70	30	750	500	4,94
0,05019	50	30	850	700	4,97
					4,870

Tabelle IV.

$f_1(w)$ für N_2 nach K. Onnes (O) und seinen Mitarbeitern[3]) Bartlett[4]) (B) und Amagat[5]) (A).

Autor	w Mol./Lit.	Temperaturen in °C I	Temperaturen in °C II	Atmosphären I	Atmosphären II	$f_1(w)$
O O	0,5131	20	0	46,6	43,08	1,31
B O	0,2407	20	— 81,1	100	56,71	1,48
B B	0,1942	20	— 25	125	100	1,43
A B	0,1667	99,45	— 50	200	100	1,37
B B	0,1428	50	— 70	200	100	1,41
B B	0,1023	50	— 25	300	200	1,37
A B	0,07647	0	— 70	350	200	1,38
A A	0,06216	16,03	0	550	500	1,36
B B	0,06009	20	— 70	600	300	1,36
A B	0,05316	0	— 70	700	400	1,38
						1,385

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1374, 1930, auch Land. Bern. Tab. II, 1, 58.
2) Ann. chim. phys. (6) **29**, 70, 1893.
3) Leid. Com. Nr. 169d; Land. Bern. Tab. I, 62.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 687 u. 1955, 1927; **50**, 1275, 1928; auch Land. Bern. Tab. II, 1, 53 u. 54.
5) l. c.

Tabelle V.

$f_1(w)$ für O_2 nach K. Onnes (O) und seinen Mitarbeitern[1]) Holborn und Otto (H)[2]) sowie von Amagat (A)[3]).

Autor	w Mol./Lit.	Temperaturen in °C I	Temperaturen in °C II	Atmosphären I	Atmosphären II	$f_1(w)$
O O	0,8559	20	0	27,61	25,56	1,45
A H	0,1567	99,5	0	200	131,58	1,38
A A	0,06419	99,5	0	600	350	1,38
A A	0,05842	99,5	15,65	700	450	1,40
A A	0,04839	99,5	0	950	550	1,34
						1,390

Tabelle VI.

$f_1(w)$ für H_2 nach Bartlett (B)[4]), Verschoyle (V)[5]) und Amagat (A)[6]).

Autor	w Mol./Lit.	Temperaturen in °C I	Temperaturen in °C II	Atmosphären I	Atmosphären II	$f_1(w)$
A B	0,1462	200,25	— 70	300	125	0,137
B B	0,1462	198,9	— 70	300	125	0,137
V B	0,1237	0	— 70	205,48	150	0,167
A A	0,05248	99,25	15,5	850	650	0,107
A B	0,04580	15,5	— 50	800	600	0,170
A A	0,04406	15,5	0	850	800	0,155
						0,1455

angehören. Wie man sieht, bleibt die Funktion $f_1(w)$ für die oben genannten Gase sogar zwischen weiten Temperatur- und Druckgrenzen konstant; für CO_2 wurde eine gewisse Inkonstanz, besonders bei niederen Temperaturen, bemerkt, was vielleicht mit seinem hohen kritischen Punkte zusammenhängt oder mit der Assoziation von CO_2-Molekel verknüpft ist[7]).

Ich kann somit den Schluß ziehen, daß in gewissen Grenzen die Funktion $f_1(w)$ oder der frühere, nach van der Waals nur von der Kohäsion abhängige Koeffizient a wirklich konstant bleibt:

$$f_1(w) = a_1 = \text{konstant}. \qquad (9)$$

Die Zustandsgleichung bekommt somit die Form:

$$\left(p + \frac{a_1}{w^2} - \frac{f_2(w)\,T}{w^2}\right)(w - b) = RT. \qquad (10)$$

1) Leid. Com. 169a und 165a; Land. Bern. Tab. I, 60.
2) Zeitschr. f. Phys. **10**, 367, 1922; Land. Bern. Tab. I, 65.
3) l. c.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 687 u. 1955, 1927; Land. Bern. Tab. II, 1, 52.
5) Proc. R. Soc. **3**, 552, 1926; Land. Bern. Tab. II, 1, 51.
6) l. c.
7) In Winkelmanns Handbuch der Physik, Bd. 3, S. 732, lesen wir, daß schon Clausius das abweichende Verhalten der Kohlensäure auf Dissoziation bzw. Assoziation der Moleküle zurückführt.

Die Funktion $f_2(w)$.

Diese Funktion läßt sich nicht leicht theoretisch ableiten, da wir nur wenig von den abstoßenden, molekularen Kräften wissen. In kleinen Druckgrenzen ändert sie sich nur wenig, wie es die Tabelle VII zeigt; in größeren sind

Tabelle VII.

$f_2(w)$ für CO bei 0° nach Bartlett[1].

p	w	$f_2(w)$
25	0,8865	0,001627
100	0,2183	0,001604
200	0,1142	0,001718
400	0,06000	0,001875
600	0,05604	0,001897
800	0,05058	0,001802

die Unterschiede schon erheblich. Am einfachsten ist es also, sie in eine unendliche Reihe zu entwickeln:

$$f_2(w) = A + \frac{B}{w} + \frac{C}{w^2} + \frac{D}{w^3} + \cdots, \qquad (11)$$

in welcher A, B, C, D usw. Konstanten sind. Zwei Bedingungen soll diese Reihe erfüllen:

1. Sie soll mindestens des zweiten Grades sein, d. h. zwei a-Inversionspunkte, w_A und w_B, auf einer Isotherme geben[2]), und
2. ihr Maximum soll an demselben Punkte wie das pw^2-Minimum, d. h. bei $w = 2b$, liegen[2]):

$$\left[\frac{\partial f_2(w)}{\partial w}\right]_T = 0 \quad \text{für} \quad w = 2b. \qquad (12)$$

Nehmen wir nur die drei ersten Glieder der Reihe (11), so ergibt sich entsprechend der zweiten Bedingung daraus:

$$f_2(w) = A + B\,\frac{w-b}{w^2}. \qquad (13)$$

Die Berechnung der Konstanten A und B ist nicht schwierig, doch sehr umständlich, besonders wenn man die Versuchsdaten verschiedener Autoren zur Rechnung nimmt; kleine Versuchsfehler, die nicht zu umgehen sind, üben einen großen Einfluß auf die B-Konstante aus.

Kohlenoxyd.

Um mich zu überzeugen, wieweit die neue Zustandsgleichung (10) mit (13) reicht, sowie um ihre Benutzbarkeit zu prüfen, habe ich als erstes Gas das Kohlenoxyd gewählt, da die Versuche von Bartlett[3]) eine breite Druckgrenze (von 25–1000 Atm.) sowie eine weite Temperaturgrenze (von + 200° bis − 70° C) umfassen. Dazu kommen noch die Versuche von Scott[1]) bei 25°. Aus diesen Daten habe ich berechnet:

$$A = 0{,}00134,$$
$$B = 0{,}000060.$$

Für a_1 und b sind die in den Tabellen II und I angegebenen Zahlen genommen:

$$a_1 = 1{,}372,$$
$$b = 0{,}031 \text{ Mol./Lit.}$$

Der Druck. In der Tabelle VIII finden wir die von Scott gefundenen und die von mir mit Hilfe der Gleichung (10) und (13) berechneten Drucke von 10–170 Atm. zusammengestellt; eine bessere Übereinstimmung wäre nicht zu erwarten.

Tabelle VIII.

Die Drucke bei 25° nach Scott[2]) und mit Hilfe der Gleichungen (10) und (13) berechnet.

	p-Atmosphären						
Nach Scott	10	30	60	90	120	150	170
Berechnet	10,00	30,01	60,01	90,00	120,1	149,9	170,0

Die Tabelle IX enthält die Ergebnisse der Druckberechnung nach den Versuchen von Bartlett; von 25–800 Atm. und von 200° bis − 50° C stimmen die beiden Reihen bis auf

Tabelle IX.

Die Drucke zwischen 200° und − 70° nach Bartlett[3]) und nach Gleichung (10) und (13) berechnet (Auszug).

p-Atmosphären nach Bartlett	200°	100°	50°	0°	− 50°	− 70°
	p-Atmosphären berechnet					
25	24,9	24,9	25,0	24,9	24,9	25,1
50	49,7	49,8	49,9	49,9	50,0	50,5
100	99,3	99,5	99,7	99,8	100,9	101,7
300	298,3	299,2	299,8	299,0	299,1	302,4
800	799,8	799,5	796,3	800,1	(817,4)	(867)
1000	1007	1009	1008	(1023)	(1070)	(1157)

1 Proz. sehr gut überein; erst bei Drucken über 800 Atm. und bei Temperaturen unter − 50° zeigen sich erheblichere Abweichungen. Soweit ich weiß, umfaßt keine von den bis jetzt bekannten Zustandsgleichungen ein so breites Gebiet. Zum Vergleich gebe ich in der Tabelle X die Drucke mit an, die mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung und der von K. Ol-

1) l. c.
2) Siehe vorherige Publikation, l. c.
3) Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1374, 1930, auch Land. Ber., Tab. II, 1, 58.

1) Proc. R. Soc. (A) **125**, 330, 1929, auch Land. Ber. Tab. II, 1, 57.
2) l. c.
3) l. c.

szewski angegebenen Werte von $a = 1{,}430$ und $b = 0{,}03852$[1]) berechnet wurden. Die Zahlen weichen von den wirklichen erheblich ab.

Tabelle X.

Die Drucke nach Bartlett und nach der Gleichung von van der Waals mit $a = 1{,}430$ und $b = 0{,}03852$ berechnet.

p-Atmosphären nach Bartlett	200°	− 100°	0°	− 50°
	p-Atmosphären berechnet			
100	96,7	96,4	94,6	93,3
300	283,0	282,2	291,6	334,2
800	821,0	918,6	1299	2090

pw-Minimum und Boylepunkt. Wie bekannt, ist das pw-Minimum auf einer Isotherme durch die Relation definiert:

$$\left[\frac{\partial(pw)}{\partial p}\right]_T = 0 = \left[\frac{\partial(pw)}{\partial w}\right]_T . \qquad (14)$$

Leitet man diese Differentiale aus Gleichung (10) und (13) ab, so bekommt man schließlich:

$$\left[\frac{Rbw^2}{(w-b)^2} + A + \frac{B(2w-3b)}{w^2}\right] T = a_1. \qquad (15)$$

Zu jeder Temperatur können wir das Volumen berechnen, und dann ist der Druck aus Gleichung (10) und (13) zu finden. Ich habe in der Tabelle XI die für die 25°-Isotherme aus den Versuchsdaten von Scott sowie von Bartlett

Tabelle XI.

pw-Minimum für CO bei 25°.

	w	p	pw
Nach Scott	0,402	61,87	24,87
Nach Bartlett	0,396	61,25	24,25
Nach der Gleichung (15)	0,394	61,35	24,17
Nach der Gleichung von van der Waals	0,204	113,1	23,12

abgeleiteten p, w- und pw-Minimum-Werte mit denen, welche die Gleichung (15) ergab, verglichen; dazu wurden noch die Zahlen hinzugefügt, die aus der van der Waalsschen Gleichung mit Hilfe der von Olszewski angegebenen a- und b-Konstanten (siehe oben) herauskamen. Die Schlüsse sind leicht ersichtlich.

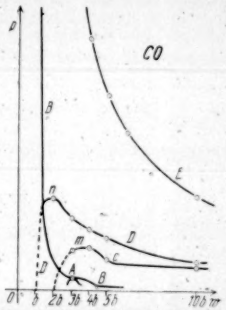


Fig. 3. A = Verdampfungskurve, B = Kritische Isotherme, $C = pw$-Minimumkurve, D = Boyle-Kurve, $E = a$-Inversions- oder Bernoulli-Kurve.

Die Tabelle XII enthält die Werte bei verschiedenen Temperaturen. Die aus den Bartlettschen Versuchen durch graphische Interpolation abgeleiteten pw-Minima stimmen ganz gut mit den obigen überein; so hat sich z. B. bei − 50° C $w = 0{,}138$, $p =$ etwa 117,5 Atm. und $pw = 16{,}21$ ergeben; die Abweichungen von den Werten in der Tabelle XII sind nur gering.

In Fig. 3 ist die pw-Minimum-Kurve (C) nebst der kritischen Isotherme (B) und der Verdampfungskurve (A) aufgetragen; unter − 70° habe ich sie gestrichelt, da die Gleichung (10) mit (13), wie oben bemerkt war, hier schon unsicher ist. Die pw-Minimum-Kurve läuft durch die flüssige und gasförmige Phase; dagegen erscheint sie nicht im Verdampfungsgebiete sowie in der Dampfphase. Die höchste Temperatur, T_B, oder der Boyle-Punkt läßt sich berechnen, wenn man in die Gleichung (15) $w = \infty$ einsetzt; dann ist:

$$T_B = \frac{a_1}{Rb + A} . \qquad (16)$$

Tabelle XII.

pw-Minimum für CO aus der Gleichung (15).

	Temperatur ° C							
	100°	80,4°	50°	0°	− 50°	− 67,7°	− 70°	(− 158,6°)
p	kein	∞	0,770	0,2543	0,138	0,116	0,114	$2b = 0{,}0620$
w	pw	0	34,33	85,61	118,6	122,5	121,95	0
pw	Minimum	28,98	26,42	21,77	16,37	14,21	13,90	0
		Boyle-Punkt				p-Minimum		

[1]) Nach der Umrechnung in Mol./Lit., d. h. $a = 0{,}00285 \cdot 22{,}40^2$ und $b = 0{,}00172 \cdot 22{,}40$.

Ich fand $T_B = 80{,}4°$ C. Die van der Waals-Olszewski-Gleichung ergab eine unglaublich hohe Temperatur von $+179{,}5°$. Das Maximum des Druckes auf der pw-Minimum-Kurve liegt bei $-67{,}7°$ C und beträgt $p = 122{,}5$ Atm.; das Produkt pw in diesem Punkte macht gerade die Hälfte $= 14{,}21$, dessen im Boyle-Punkte $= 28{,}98$ aus (siehe Tabelle XII und in Fig. 3: m).

Die Boyle-Kurve. Formt man die Gleichung (10) wie folgt um:

$$pw = RT + F(wT) \tag{17}$$

und setzt:

$$F(wT) = 0, \tag{18}$$

so bekommt man schließlich:

$$\left[\frac{Rbw}{w-b} + A + B\frac{w-b}{w^2}\right]T = a_1. \tag{19}$$

Sie ist die zweite Gleichung, nebst der gewöhnlichen Gleichung (17) mit (18), für die Boyle-Kurve, welche dem idealen Zustande eines unvollkommenen Gases entsprechen soll; sie enthält nur zwei Parameter w und T und erlaubt, für $w = b$, $2b$, $3b$ usw. die dazugehörigen Temperaturen zu berechnen; die Drucke findet man leicht mit Hilfe der Boyleschen Gleichung. Die Rechnungsergebnisse sind in der Tabelle XIII

Tabelle XIII.

Boyle-Kurve für CO; $b = 0{,}0310$.

w	b	$2b$	$3b$	$5b$	$10b$	$100b$	∞
p	0	263	217	150	83,6	9,24	0
Temp. in °C.	−273	−74,5	−27,3	+11,1	43,1	76,2	80,4
pw ...	0	16,3	20,2	23,3	25,9	28,7	28,98
							Boyle-Punkt

mitgeteilt und auf der Zeichnung eingetragen (D). Die Boyle-Kurve liegt etwas höher als die pw-Minimum-Kurve, mit welcher sie nur bei $p = 0$ und $w = \infty$ im Boyle-Punkte zusammentrifft; ihre höchste Temperatur ist somit diejenige des Boyle-Punktes: $+80{,}4°$ C; das Maximum des Druckes liegt bei etwa $-75°$ und beträgt etwa 263 Atm.

Die Boyle-Kurve ist keine reelle; sie ist nur eine Rechnungslinie, in welcher das Volumen der Teilchen durch Druck kompensiert ist[1]).

1) Auf der Boyleschen Kurve finden wir keine benachbarten Punkte, die auf einer Isotherme, Isochore oder Isobare liegen könnten. Daher scheinen die Differentiale der Gleichung von Boyle bei konstanter Temperatur, konstantem Druck oder konstantem Volumen, also:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial w}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_w,$$

welche von verschiedenen Autoren (siehe L. Schames, Ann. d. Phys. **57**, 321, 1918) zur Charakteristik dieser Kurve anerkannt sind, hier gerade gegenstandslos zu sein. Aus der Gleichung (19), die auch zur Boyle-Kurve gehört, folgt sofort, daß z. B. bei konstanter Temperatur auch das Volumen sowie der Druck konstant sein sollen. Das einzige, was wir mit dem Differenzieren der Boyle-Gleichung durchführen können, ist die gleichzeitige Änderung aller drei Parameter:

$$(p + dp)(w + dw) = R(T + dT)$$

woraus:

$$p\,dw + w\,dp = R\,dT$$

folgt. Die obige Anschauungsweise bezieht sich nicht nur auf die Zustandsgleichungen (10) und (13), sondern hat eine allgemeine Gültigkeit, da die Gleichungen (17) und (18) alle möglichen Formen einschließen.

a-Inversions- oder Bernoulli-Kurve. Wie ich oben bemerkt habe, sind in einem unvollkommenen Gase solche Zustände vorhanden, in welchen die Anziehungskraft zwischen den Molekeln ihrer Abstoßungskraft Gleichgewicht hält. Die Gleichung (6) ist dann erfüllt; aus Gleichung (10) und (13) bekommen wir:

$$p(w - b) = RT \tag{20}$$

und

$$\left[A + B\frac{w-b}{w^2}\right]T = a_1. \tag{21}$$

Diese sind die Gleichungen der *a*-Inversionskurve. Ich erlaube mir, diese Kurve mit dem Namen des Philosophen und Physikers J. Bernoulli zu benennen, welcher schon im Jahre 1683 den Gedanken ausgesprochen hat, daß die Materie im Gase eine räumliche Ausdehnung besitzen soll und daß sogar unendlich hoher Druck nicht imstande wäre, das Volumen des Gases auf Null zu komprimieren, wie es die Gleichung von Boyle verlangt; die Korrektur b erschien danach als notwendig. Eigentlich sollte die Gleichung (20) und nicht die Boylesche als die Grenzgleichung für unvollkommene Gase dienen. Die Bernoulli-Kurve ist vollkommen reell.

Oberhalb dieser Linie müssen die inneren Drucke negativ sein, oder die *a*-Konstante in der van der Waalsschen Gleichung muß negative Werte annehmen; bei H_2 und He habe ich das wirklich gefunden[1]). Alle Punkte unterhalb der Bernoulli-Kurve sollen einen positiven inneren Druck aufweisen, wie es bei fast allen Gasen bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist.

Für Kohlenoxyd habe ich diese Kurve ausgerechnet; in der Tabelle XIV finden wir die Rechnungsergebnisse und in Fig. 3 die Kurve (E). Sie läuft zwischen zwei Temperaturen: 479° und 750°; nur innerhalb dieser Temperaturen schneidet sie die Isothermen, jede in zwei Punkten: w_A und w_B, von denen der eine links von $2b$, der andere rechts davon liegt; unterhalb

1) Siehe vorherige Publikation, l. c.

Tabelle XIV.

a-Inversions- oder Bernoulli-Kurve; $b = 0{,}0310$.

w	b	$2b$	$3b$	$5b$	$10b$	$100b$	∞
p	∞	1990	1025	550	266,4	26,9	0
Temp. in °C ..	750	479	502	558	633	736	750
pw ...	∞	123,4	95,3	85,3	82,6	83,4	83,9

479° ist überhaupt kein Zustand von *CO* vorhanden, in welchem der innere Druck negativ wäre; oberhalb 750° ist es umgekehrt: keiner der Punkte besitzt einen positiven inneren Druck.

Die Bernoullische Kurve wie die Boylesche besitzen keine benachbarten Punkte, die auf einer Isotherme, Isochore oder Isobare liegen würden; die oben ausgesprochene Bemerkung in bezug auf das Differenzieren der Gleichung (20) behält auch hier ihre Geltung.

Der kritische Punkt des Kohlenoxyds wurde von K. Olszewski[1]) bestimmt:

$$w = 0{,}0900 \text{ Mol./Lit.},$$
$$T = -139{,}5^\circ \text{ C},$$
$$p = 35{,}50 \text{ Atm.}$$

Die Entwicklung von Gleichung (10) und (13) nach w führt zur fünften Potenz des Volumens; von den fünf Wurzeln gehören nur drei der Verflüssigungsisotherme an; zwei andere besitzen keine physikalische Bedeutung. Darum habe ich zur Berechnung des kritischen Punktes die bekannten Relationen verwendet:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial w}\right)_T = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial w^2}\right)_T = 0. \qquad (22)$$

Gegen diese Relationen hat schon W. Nernst[2]) gewisse Bedenken erhoben. Nach Bennewitz und Andreewa[3]) stimmt der gewöhnliche kritische Punkt mit dem energetisch zu erwartenden nicht überein; die Ursache liegt in der Dichteschwankung und Bildung von Tröpfchen.

Ich habe die Relationen (22) aus Gleichung (10) und (13) abgeleitet und bin dementsprechend zu folgenden zwei Gleichungen gekommen:

$$\left[\frac{Rw^3}{(w-b)^2} + 2A + \frac{B(3w-4b)}{w^2}\right] F = 2a, \qquad (23)$$

und

$$\frac{w^5(w-3b)}{(w-b)^3(3w-8b)} = \frac{B}{R}. \qquad (24)$$

1) Bull. Ac. Sc. Cracovice 1908, auch C. Bl. **2**, 1328, 1908. Das Volumen wurde durch Multiplizieren mit 22,40 in Mol./Lit. übergeführt.

2) Theoretische Chemie, 11.–14. Aufl., S. 75.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. **142**, 56, 1929.

Aus Gleichung (24) berechnet sich das Volumen, aus (23) die Temperatur und aus (10) mit (13) der Druck. Man beobachtet sofort, daß $w > 3b$ ist, während das kritische Volumen nach van der Waals $3b$ beträgt. Für Kohlenoxyd habe ich bekommen:

$$w = 0{,}09384 \text{ Mol./Lit.},$$
$$T = -141{,}3^\circ \text{ C},$$
$$p = 42{,}6 \text{ Atm.}$$

Die Abweichungen von den experimentellen Daten sind nicht sehr groß, doch genügend hoch, um von den weiteren Betrachtungen der flüssigen Phase Abstand zu nehmen. Es wäre vielleicht aussichtsvoll, durch Heranziehen des vierten Gliedes der Reihe (11) die Sache zu verbessern; doch würde dann die Rechnung sehr mühselig.

Entwickeln wir die Gleichungen (10) und (13) nach dem Schema von Boltzmann[1]), so bekommen wir:

$$p = \frac{RT}{w}\left[1 + \left(1 + \frac{A}{Rb}\right)\frac{b}{w} + \left(1 + \frac{B}{Rb^2}\right)\frac{b^2}{w^2} + \left(1 + \frac{C}{Rb^3}\right)\frac{b^3}{w^3} + \ldots\right] - \frac{a_1}{w^2} \qquad (25)$$

Die Koeffizienten sollen nach Boltzmann konstante, von der Natur des Gases unabhängige Zahlen sein, also bei $\frac{b}{w}$ gleich 1, bei $\frac{b^2}{w^2}$ gleich $\frac{5}{8}$. Happel (l.c.) berechnet den Koeffizienten bei $\frac{b^3}{w^3}$ zu 0,288. Für Kohlenoxyd bekam ich:

$$\left(1 + \frac{A}{Rb}\right) = 1{,}527\,; \quad \left(1 + \frac{B}{Rb^2}\right) = 1{,}761\,;$$
$$\left(1 + \frac{C}{Rb^3}\right) = 0{,}239,$$

da $^\circ C = -Bb$ ist. Man sieht, daß die Voraussetzungen von Boltzmann sich leider nicht erfüllt haben; da b, A, B, C usw. von Gas zu Gas sich ändern, so können die Koeffizienten keinen allgemeinen Charakter besitzen.

1) Vorl. über Gasth. II, § 53–54, 1923.

Warschau, Universität, Institut für anorganische Chemie.

(Eingegangen 18. Mai 1934.)

Zur van der Waalsschen Gleichung für Gasgemische.

Von E. Neusser.

In Fortsetzung zweier Arbeiten, die dasselbe Thema für Wasserstoff, Kohlendioxyd und die Edelgase behandelten[1]), wurde versucht, dieselbe Art der Berechnung der van der Waalsschen Größen a und b auf Gasgemische anzuwenden. Über Gasgemische liegt eine ziemlich beträchtliche Menge von Messungen vor, außer für Luft auch für künstlich hergestellte Gemische, so daß eine Untersuchung und Vergleichung mit den für die Komponenten gefundenen Zahlen von Interesse schien.

Die Art der Berechnung war dieselbe, wie in der ersten der angeführten Arbeiten[2]) angegeben. Um die Resultate mit den für die Komponenten erhaltenen Ziffern vergleichbar zu machen, wurde alles graphisch ausgeglichen und die van der Waalsschen Größen b (Kovolumen) und a (Koeffizient des Kohäsionsdruckes) bei bestimmten Temperaturen je für eine runde Anzahl von Atmosphären Druck (meist von 100 zu 100 Atm.) tabellarisch zusammengestellt. Bei näherer Untersuchung der gefundenen Zahlen zeigte sich nun folgendes:

I. Das Kovolumen b eines Gemisches setzt sich immer streng additiv aus den Kovolumina der Komponenten zusammen. Es gilt also der einfache lineare Ansatz:

$$b = b_1 x + b_2(1 - x).$$

b_1 und b_2 sind die Kovolumina der Komponenten eines Gemisches, das aus x Molen der ersten und $1 - x$ Molen der zweiten Komponente besteht. Analog für mehr als zwei Komponenten. Besonders muß hervorgehoben werden, daß sich der quadratische Ansatz

$$b = b_1 x^2 + 2 b_{12} x(1 - x) + b_2(1 - x)^2,$$
$$\sqrt[3]{b_{12}} = \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2},$$

der aus der Virialtheorie zu folgen scheint[1]) und den auch van der Waals bevorzugte, nicht bewährt hat. Die Relation $\sqrt[3]{b_{12}} = \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}$ ist auch nicht annähernd erfüllt, die b_{12} sind nicht einmal bei ein und derselben Temperatur und demselben Druck für Gemische verschiedener Zusammensetzung aus denselben Komponenten konstant.

Aus dem ziemlich umfangreichen Zahlenmaterial, das den obigen linearen Ansatz rechtfertigt, seien zwei Beispiele herausgegriffen:

1. $H_2 + N_2$ nach Bartlett*). $t = 0°$.

p	$x = 1$	$x = 0{,}885$		$x = 0{,}754$		$x = 0{,}551$		$x = 0{,}459$		$x = 0{,}341$		$x = 0{,}260$		$x = 0{,}137$		$x = 0{,}061$		$x = 0$
		b	b ber.	b	b ber.	b	b ber.	b	b ber.	b	b ber.	b	b ber.	b	b ber.	b	b ber.	
100	18,35	20,5	20,1	22,5	22,1	26,3	25,3	27,0	26,7	28,0	28,4	29,3	29,7	32,1	31,6	33,1	32,8	33,7
200	18,0	19,9	19,7	21,9	21,6	25,1	24,5	26,4	25,8	27,3	27,5	28,7	28,7	30,7	30,5	31,6	31,5	32,4
300	17,7	19,3	19,3	21,3	21,1	24,2	23,9	25,5	25,2	26,8	26,8	28,0	27,9	29,6	29,6	30,8	30,6	31,5
400	17,4	18,9	18,9	20,8	20,7	23,6	23,5	24,8	24,7	26,5	26,3	27,5	27,4	29,1	29,0	30,4	30,1	30,9
500	17,1	18,7	18,7	20,4	20,4	23,1	23,1	24,2	24,3	26,2	25,9	27,3	27,0	28,9	28,6	29,7	29,6	30,4
600	16,8	18,4	18,3	20,1	20,1	22,8	22,8	23,9	24,0	25,8	25,5	26,8	26,6	28,3	28,2	29,0	29,2	30,0
700	16,5	18,1	18,1	19,9	19,8	22,6	22,4	23,7	23,7	25,3	25,2	26,3	26,3	27,9	27,9	28,6	28,9	29,7
800	16,3	17,8	17,8	19,6	19,6	22,4	22,2	23,6	23,4	24,8	24,9	25,8	26,1	27,6	27,7	28,4	28,6	29,5
900	16,1	17,6	17,5	19,3	19,3	22,3	22,0	23,5	23,2	24,3	24,7	25,4	25,8	27,5	27,4	28,3	28,4	29,2

*) Bartlett, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 687, 1955, 1927.

b ist angegeben in cm³ pro Mol, x ist der Anteil des Wasserstoffes, daher $1 - x$ der Anteil des Stickstoffes in der Mischung. Die zweite Spalte gibt die b für reinen H_2, die letzte für reinen N_2. Aus diesen Zahlen sind die mit „b ber." überschriebenen Spalten nach dem obigen Ansatz berechnet. Die Übereinstimmung mit den Zahlen der jeweilig vorhergehenden Spalte ist vorzüglich.

2. Luft nach Amagat[2]). $t = 99{,}4°$.

Hier ist $x(O_2) = 0{,}208$, $y(N_2) = 0{,}783$, $z(Ar) = 0{,}009$. Nun reichen allerdings beim Ar die vorliegenden Messungen nur höchstens bis 200 Atm. Druck, bei 100° und 100 Atm. ist $b = 30$. Doch ist der Summand, der hier benötigt wird, nämlich bz, ganz unerheblich, man kann

1) Physik. Zeitschr. **31**, 1041, 1930; **33**, 76, 1932.

2) l. c., S. 1041.

1) Vgl. etwa v. d. Waals jr. im Handbuch der Physik, herausgeg. von Geiger u. Scheel, Bd. 10, S. 139 (Berlin 1926).

2) Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 68, 1893.

ohne merklichen Fehler für ihn 0,3 cm³/Mol einsetzen. Dann ergibt sich für b in cm³/Mol:

p	$O_2 : b_1$	$N_2 : b_2$	Luft	$b_1 x + b_2 y + 0{,}3$
100	27,1	33,8	32,6	32,4
200	26,6	32,7	31,2	31,4
300	26,3	32,0	30,6	30,8
400	26,1	31,4	30,2	30,3
500	25,9	31,0	29,9	29,9
600	25,6	30,6	29,6	29,6
700	25,3	30,4	29,3	29,4
800	24,9	30,1	29,1	29,1
900	24,6	29,9	28,9	28,8
1000	24,1	29,7	28,8	28,6

Wieder ist die Übereinstimmung der zwei letzten Spalten ausgezeichnet.

Eine ähnlich gute Übereinstimmung wurde bei folgenden Gasgemischen gefunden:

Luft (Holborn-Otto, Amagat, Witkowski).

$H_2 + N_2$ (Bartlett-Cupples-Tremearne, Bartlett-Hetherington-Kvalness-Tremearne, Verschoyle).

$N_2 + CH_4$ (Keyes-Burks)[1].

Messungen an Gasgemischen liegen außerdem noch vor von: Kuenen-Verschoyle-van Urk ($O_2 + N_2$), Scott ($H_2 + CO$) und Masson-Dolley ($O_2 + C_2H_4$, $Ar + O_2$, $Ar + C_2H_4$). Alle diese Messungen lassen eine sichere Berechnung von a und b in der hier befolgten Art und Weise nicht zu, entweder weil sie sich über ein zu kleines Druckintervall erstrecken oder weil sie an und für sich zu ungenau sind. Es ist daher auch die Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit der Berechnung nach dem linearen Ansatz für b nicht mehr so gut, es kommen Abweichungen bis zu 3–4 cm³/Mol vor. Einen ernstlichen Einwand gegen diesen linearen Ansatz wird man hierin wohl nicht erblicken, denn gerade die guten und ausführlichen Messungen etwa von Amagat und Bartlett und Mitarbeitern bestätigen diesen Ansatz besonders gut.

Es scheint demnach, daß man sich unter b wirklich ein für jedes Gas charakteristisches Volumen vorzustellen hat; bei der Mischung von mehreren Gasen addieren sich dann diese Volumina im Verhältnis des Prozentgehaltes der Komponenten der Mischung. Und dadurch, daß in der Zustandsgleichung $v - b$ statt v gesetzt wird, ist dem Einfluß dieses Volumens vollkommen Rechnung getragen, genau so, wie es sich van der Waals vorstellte.

II. Viel verwickelter liegen die Verhältnisse beim Kohäsionsdruckkoeffizienten a. Gerade die obengenannten Messungen von Bartlett an Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen wären geeignet, eine etwa leicht ersichtliche Gesetzmäßigkeit aufzudecken. Jedoch selbst der quadratische Ansatz von van der Waals:

$$a = x^2 a_1 + 2x(1-x)a_{12} + (1-x)^2 a_2$$

ist nur teilweise richtig; bei höheren Drucken (700–900 Atm.) stimmt er auch nicht, weil sich dann bei ein und demselben Druck und derselben Temperatur, a_{12} nicht konstant ergibt. Die Vermutung von D. Berthelot[1], daß $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ sein soll, bestätigt sich nicht[2]. Außerdem ist noch folgendes einzuwenden: Folgerichtig müßte man, wenn a druckabhängig angenommen wird, für a_1 in obiger Formel nicht das a_1 bei demselben Druck p nehmen, bei welchem a gilt, sondern bei dem Partialdruck px der ersten Mischungskomponente; ebenso müßte man für a_2 die Größe von a_2 bei dem Partialdruck $p(1-x)$ der zweiten Komponente einsetzen. Tut man das bei den aus Bartletts Messungen erhaltenen Zahlen, so ergibt sich a_{12} nicht einmal bei niederen Drucken konstant (bei derselben Temperatur und demselben Druck). Der sinngemäß geforderte Ansatz

$$a_p = x^2 (a_1)_{px} + 2x(1-x)a_{12} + (1-x)^2 (a_2)_{p(1-x)}$$

ist also noch schlechter als der van der Waalssche. Allerdings ist dann die Frage, bei welchem Druck das gefundene a_{12} gelten soll; dieses a_{12} soll der Koeffizient des Druckanteils sein, der durch Einwirkung der H_2- auf die N_2-Moleküle entsteht, wobei diese H_2- und N_2-Moleküle aber unter verschiedenem Partialdruck stehen.

1) Betreffs der Literaturnachweise dieser und der im folgenden angeführten Experimentalarbeiten siehe Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen und deren Ergänzungsbände.

1) D. Berthelot, C. R. **126**, 1703, 1898.

2) Das wurde auch anderweitig bemerkt. Man vergleiche Ph. Kohnstamm im Handbuch der Physik, herausgeg. von Geiger u. Scheel, Bd. 10, S. 248.

Institut für phys. Chemie, Techn. Hochschule Wien.

(Eingegangen 29. Mai 1934.)

Über die Wirkung des Lichtes auf dünne Metallamellen.

Von Quirino Majorana.

I. Teil.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich einige meiner neuen Versuche beschrieben, die zeigen sollen, daß unter dem Einfluß eines intensiven Strahlenbündels auf eine dünne Metallamelle deren elektrischer Widerstand steigt. Scheinbar kann die Erscheinung keiner ausschließlich thermischen Wirkung zugeschrieben werden, diese Schlußfolgerung wird durch weitere, von mir in letzter Zeit ausgeführte Untersuchungen bestätigt, über die hier berichtet werden soll.

Untersuchungen an Aluminium- und Natriummembranen.

Da einer der Gründe, die mir die Hypothese einer photoelektrischen Wirkung neuen Charakters auf Metalle (die ich metallische Photoresistenz nennen möchte) zu stützen schienen, in dem Fehlen oder in der Kleinheit des Effektes bei Aluminium bestand, habe ich vorerst die bereits beschriebenen Versuche wiederholt, indem ich Niederschläge dieses Metalls verwendete, die mittels Verdampfung im Vakuum erhalten wurden. Dabei habe ich mich im voraus von der Reinheit des verwendeten Aluminiums überzeugt; ferner habe ich durch direkte Beobachtung nachprüfen können, daß der Widerstandskoeffizient der so erhaltenen Aluminiumschicht sich um 4×10^{-3} für 1° bewegte. Ferner wurde mit der bereits an anderem Orte beschriebenen Versuchsanordnung noch bei Unterbrechung des Strahles mit einer Frequenz von ungefähr 600 Hz das fast vollständige Fehlen des Effektes festgestellt. Bei Verwendung einer Glühlampe ist der Effekt in sehr schwacher Weise wahrnehmbar.

Ähnliche Versuche habe ich an durch Destillation im Vakuum gewonnenen Natriumniederschlägen ausgeführt. Niemals habe ich auch nur eine Spur des Effektes bei diesem Metall feststellen können. Nur bei diskontinuierlichem Niederschlag, d. h. wenn der elektrische Widerstand praktisch unendlich ist, erhält man einen deutlichen Ton im Telephon, der der Frequenz der Unterbrechung des Lichtstrahles entspricht. Wie diese Tatsache mit dem Auftreten des klassischen photoelektrischen Effektes zusammenhängt, ist leicht zu sehen; deswegen hat sie im Hinblick auf die früheren Untersuchungen kein Interesse. Zieht man in Betracht, daß Aluminium und Natrium keine gegenüber anderen Metallen abweichende Eigentümlichkeiten der Lichtabsorption zeigen, so erkennt man, wie das beinahe vollständige Fehlen des Effektes das Vorhandensein der neuen, direkten Wirkung des Lichtes auf den Oberflächenwiderstand der Metalle wahrscheinlich macht. Andererseits legt das Verhalten des Aluminiums und des Natriums die Vermutung nahe, daß der neue Effekt wahrscheinlich mit dem klassischen, photoelektrischen Phänomen zusammenhängt, und zwar in dem Sinne, daß es um so mehr hervortritt, je höher die Austrittsarbeit des Metalls ist.

1) Physik. Zeitschr. **33**, 947—952, 1932.

Kompensator und photoelektrische Zelle.

Die ersten Untersuchungen über den neuen Effekt wurden, wie schon erwähnt, unter Verwendung eines Kompensators mit Quecksilberstrahl ausgeführt. Infolge gewisser Funktionsunsicherheiten dieses Apparates, die mich auch zu manchen nicht ganz genauen Schlußfolgerungen geführt hatten, habe ich einen anderen Kompensator gebaut, der jetzt an Hand von Fig. 1 beschrieben werden soll. Er beruht auf der Verwendung einer gewöhnlichen photoelektrischen Zelle, die bekanntlich trägheitslos ist. L ist die gewöhnlich halbdurchlässige Glasplatte, auf die die Metallamelle aufgebracht ist. Auf diese wird das Licht der Lampe S (Quecksilber- oder

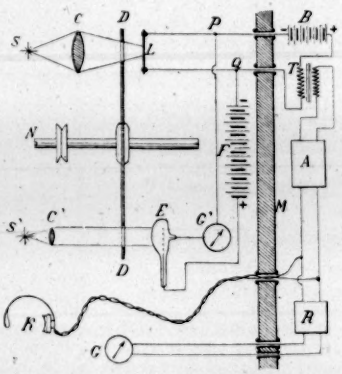


Fig. 1.

Glühlampe) von einem Kondensor C (möglichst aus Quarz) konzentriert. Dabei wird es periodisch von der Lochscheibe D unterbrochen, die sich mit regulierbarer Geschwindigkeit um die Achse N dreht. Die Platte L steht zwecks Vermeidung von Störungen elektrischer, mechanischer oder akustischer Art in Verbindung mit

einem in einem anderen Raum befindlichen Widerstandsverstärker (durch die Wand M getrennt). Eine Batterie B ist in den Stromkreis der Lamelle in Reihe mit der Primärseite des Transformators T geschaltet, über diesen geht es an den 3-Stufen-Verstärker mit Widerstand und Kapazität. Vom Verstärker A zweigt die Verbindung mit dem Telephon K und über den Diodengleichrichter R die Verbindung mit einem Mollgalvanometer G ab. Die Photozelle E ist eine Vakuumkaliumzelle; sie wird über eine Batterie von etwa 100 Volt an die Metallamelle L angeschlossen. Auf die Zelle fällt das Licht einer kleinen Glühlampe S', deren Helligkeit durch einen Widerstand regulierbar ist. Auch diese Intensität wird durch die gleiche Rotationsscheibe D moduliert. Natürlich können die Löcher am Rande der Scheibe, die zur Beleuchtung von E und L benutzt werden, verschieden sein: auf der schematischen Zeichnung haben sie eine Entfernung von 180° voneinander. Die Zelle E ist mittels eines Schraubengetriebes verstellbar, das in der Zeichnung nicht angegeben ist, damit kann die Phasendifferenz φ zwischen den auf L und E fallenden Lichtstößen zwischen 0 und 2π durch eine Verschiebung gegen die Peripherie der Scheibe mit 24 Löchern reguliert werden. Der durch das auf E fallende Licht erzeugte photoelektrische Strom kann mittels des Galvanometers G' gemessen werden, einmal wenn die Scheibe stillsteht und das Licht von S' voll auf E fällt oder dann, wenn die Scheibe in Bewegung ist, in diesem Falle mißt man den mittleren photoelektrischen Strom.

Zur Messung der charakteristischen Eigenschaften des Effektes läßt man, während die Scheibe sich in einer bestimmten Richtung und mit einer bestimmten Geschwindigkeit dreht, deren Licht auf L fallen. Wenn S' dunkel ist, so hört man den Ton im Telephon oder man liest den Ausschlag von G ab; zündet man unter Regulierung der Lichtintensität und der Winkelstellung der Zelle S' an, so kann man Ton und Ausschlag zum Verschwinden bringen. Jetzt macht eine einfache Prüfung der Stellung der Zelle zur Lamelle L und zur Scheibe D (wenn diese zum Stillstand gebracht wird) klar, daß während der Rotation von D die Beleuchtung der Zelle E immer in bezug auf L zurückbleibt, oder daß nach Fixierung einer Winkelstellung der festen Scheibe für voll erleuchtete Lamelle L die Scheibe selbst etwas in der vorher gewählten Richtung gedreht werden muß, um auch die Zelle voll zu beleuchten. Der Wert dieser Rotation würde genau jenem von φ entsprechen; es ist jedoch schwierig, ihn nur mit den bisher angegebenen Operationen genau zu ermitteln. Um ihn zu bestimmen, ist es besser noch eine Beobachtung auszuführen bei umgekehrter Rotationsrichtung. Man beobachtet so stets das Wiedererscheinen des Tones oder der Abweichung: diesmal aber genügt eine Verschiebung des Schraubengetriebes (d. h. man läßt die Intensität von S' unverändert), um den Effekt auf 0 zu reduzieren. Außerdem erkennt man, daß die entsprechende Bewegung der Zelle genau in Übereinstimmung mit der neuen Rotationsrichtung der Scheibe vor sich geht. Dies bestätigt, daß es sich wirklich um eine Verzögerung der Phasen des untersuchten Effektes handelt, d. h. eine Verzögerung gegenüber der periodischen, auf E fallenden Lichtenergie. Außerdem beträgt der Winkel, um den die Zelle verschoben ist, offenbar das Doppelte von φ, obgleich die beiden Stellungen der Zelle einer Kompensation für die beiden gegenläufigen Rotationsrichtungen entsprechen. Der Wert φ, der in den verschiedenen Fällen bestimmt wird, bewegt sich, wie gesagt, um etwa 45°, unter besonderen Umständen kann er auch bis auf 35° sinken.

Außer der Differenzmessung der Phasen φ gestattet der photoelektrische Zellenkompensator auch eine Messung der Widerstandsänderung der Lamelle unter der Einwirkung des pulsierenden Lichts. Nehmen wir der Einfachheit halber innerhalb der Genauigkeit derartiger Messungen im großen und ganzen an, daß die Modulation des Strahlenbündels in genau sinusartiger Form vor sich geht. Hat man den Ausgleich einmal erreicht, so fließt auf der Primärseite des Transformators ein konstanter Strom, dessen Stärke I mit einem in der Zeichnung nicht angegebenen Instrument ermittelt wird. Gleichzeitig fließt in der photoelektrischen Zelle ein pulsierender Strom von einer maximalen Intensität i, die mittels des Galvanometers G' meßbar ist, wenn die Scheibe angehalten wird und das Licht von S' voll auf die Zelle fällt; dieser Strom geht in den Augenblicken völliger Dunkelheit auf 0 zurück, d. h. wenn vor der Zelle ein Vollteil der Scheibe vorübergeht. In der Metallamelle kreist während der Scheibenrotation ein pulsierender Strom, der, wenn sie sich im Dunkel befindet, den Höchstwert I hat; dieser sinkt durch volle Beleuchtung auf j herab, d. h. wenn vor der Zelle ein Loch vorübergeht. So ergibt sich sofort $i + j = I$.

Da I konstant ist, so bleiben die beiden Endpunkte der Lamelle auf konstanter Potentialdifferenz, auch während der Rotation der Lochscheibe. Diese Tatsache hängt von der durch den photoelektrischen Strom der Zelle E hervorgerufenen Kompensation ab.

Bezeichnet man mit r den Widerstand der Lamelle im Dunkeln und mit R denselben bei

voller Beleuchtung, so muß $rI = Rj$ sein. Und für das erste Verhältnis:

$$R = \frac{rI}{I - i}.$$

Die absolute Widerstandsänderung $\triangle r = R - r$ wird daher sein:

$$\triangle r = \frac{rI}{I - i} - r = \frac{ri}{I - i}.$$

Da nun i im Vergleich zu I sehr klein ist, so ergibt sich mit größter Annäherung, daß die relative Widerstandsänderung gegeben wird durch:

$$\frac{\triangle r}{r} = \frac{i}{I}.$$

Um den Wert dieser Veränderung zu erhalten, genügt es daher, durch Kompensation die Beziehung zwischen den beiden Strömen i und I zu erhalten.

Die Verwendung des Kompensators mit photoelektrischer Zelle vermeidet mechanische Störungen, die namentlich beim Quecksilberstrahlkompensator auftreten, ergibt aber außerdem eine größere Feinheit und Empfindlichkeit der Messung. Ich konnte daher bei dieser Anordnung die auf die Metallamelle fallende Lichtintensität beträchtlich vermindern. So sind im Falle der Glühlampe die Ströme i, I in den verschiedenen Versuchen von der Größenordnung 10^{-8} bzw. 10^{-2} Amp; die relativen Widerstandsschwankungen der Lamelle erweisen sich von der Größenordnung 10^{-5}.

Als Gesamtergebnis erhält man die Bestätigung des Phänomens der „metallischen Photoresistenz" ganz ausgeprägt für Platin, dann in ständig abnehmender Stärke für *Ag*, *Au*, *Sn*; für *Al* ist der Effekt sehr gering, und für *Na* scheint er Null zu sein. Platin eignet sich ganz besonders für diese Untersuchungen, da es in Form von im heißen Verfahren erhaltenen, fest am Glas haftenden Schichten verwendet werden kann.

Der Unterschied zwischen dem thermischen und dem neuen Effekt kann aus dem besonderen Verhalten von *Al* und *Na* gefolgert werden. Die neuen Untersuchungen mit Photozellenkompensator zeigen, daß man den Effekt nicht ohne weiteres als trägheitsfrei bezeichnen kann. Inwieweit er dieselben Merkmale hat wie der klassische photoelektrische Effekt, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Wenn auch diese Hypothese vorläufig noch nicht ohne weiteres annehmbar erscheint, so glaube ich doch die hier beschriebenen Tatsachen nicht anders erklären zu können.

II. Teil.

In einem zweiten Teil möchte ich über weitere Versuche berichten, einmal über Experimente, bei denen die Metallamelle in fließendes Wasser eingetaucht war und dann über solche, bei denen die Unterbrechungsfrequenz des Lichtstrahls bis über 1200 Hz erhöht wurde.

Versuche im fließenden Wasser.

Da wahrscheinlich zwei Ursachen des festgestellten Effektes (thermischer und photoelektrischer Effekt neuen Charakters) anzunehmen sind, habe ich gleich bei Beginn dieser Untersuchungen den Effekt auch dann studiert, wenn die auf Glas befestigte Lamelle sich in stehendem, oder besser noch in bewegtem Wasser befindet. Mit diesem Kunstgriff muß eine Verminderung der thermischen Schwankungen, die die in der Lamelle absorbierte Strahlungsenergie erzeugt, hervorgerufen werden; entsprechend muß der rein thermische Effekt auf den Widerstand kleiner werden und der neue Effekt, falls er vorhanden ist, muß stärker hervortreten. Ich habe solche Versuche vorläufig nur mit Platin ausgeführt, da die Ablagerungen anderer Metalle zumal von bewegten Wasser leicht beschädigt werden. Die jetzt von mir verwandte — etwas verbesserte — Versuchsanordnung ist in der Fig. 2 angegeben. Eine Ebonitschachtel E ist an der Vorderseite mit einer Quarzplatte Q verschlossen. Durch die Anschlüsse T_1, T_2 kann man einen Wasserstrom aus der Wasserleitung eintreten lassen. Das Wasser strömt heftig auf die Glasplatte L mit der *Pt*-Folie, die mit ihrer Vorderseite nur um 0,1 mm von der Quarzplatte Q absteht. Die mit Platin überzogene Lamelle hat die übliche Länge von ungefähr 5 cm (senkrecht auf der Ebene der Zeichnung); die Elektroden an den Enden gehen durch die Ebonitwände hindurch; sie sind in

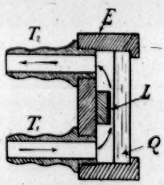


Fig. 2.

der Zeichnung weggelassen. Der Druck des gegen L strömenden Wassers kann zwischen 0 und ungefähr drei Atmosphären reguliert werden, die Geschwindigkeit beträgt im Höchstfall ungefähr 16 m/sec.

Ergebnisse: Ich arbeitete gewöhnlich mit einer Glühlampe. Nach Einsetzen der Lamelle hört man im Telephon entsprechend einer bestimmten Unterbrechungsfrequenz (z. B. 600 Hz) des Strahles einen Ton oder man beobachtet am Galvanometer einen gewissen Ausschlag. Läßt man Wasser ein, so wird der Ton und der Galvanometerausschlag merklich schwächer (ungefähr um die Hälfte). Läßt man jedoch das Wasser strömen, so findet man selbst bei größter Geschwindigkeit im Telephon keine weitere, irgendwie abschätzbare Intensitätsveränderung und im Galvanometer keine Änderung des Ausschlags, und dies sowohl bei Versuchen mit der Quecksilber- als auch bei solchen mit der Glühlampe.

Hier möchte ich darauf hinweisen, daß gewisse Einwände, die gegen derartige Versuche möglich sind, leicht entkräftet werden können. Sie rühren daher, daß man auf meine Versuchsanordnung summarisch das Poiseuillesche Gesetz anwendet, das sich aber bekanntlich nur auf zylindrische Rohrleitungen mit konstantem Querschnitt und auf nichtturbulenten Ausfluß bezieht. Bei meinen Versuchen hat dagegen die Leitung einen sehr veränderlichen Querschnitt, denn dieser beträgt in der Nähe der mit Platin überzogenen Lamelle nur 1×40 mm² und ist vorher und nachher etwa 50 mal größer. Außerdem kann die Ausflußgeschwindigkeit, wie gesagt, 16 m/sec erreichen. Diese Umstände lassen erkennen, daß die flüssige Wasserschicht, die praktisch während der Bewegung des Wassers fest an der Oberfläche der platinierten Glasplatte haftet, wohl kaum mehr als einige μ beträgt. Man kann außerdem überlegen, daß die Wellenlänge der Wärmewelle, die der mittleren Frequenz von (600 Hz) entspricht, weit größer ist als diese Dicke, nämlich etwa 50 μ, d. h. ungefähr die Hälfte der Dicke der Flüssigkeitsschicht. Es ist infolgedessen begreiflich, daß, wenn die Wasserschicht turbulent ausströmt, die periodischen Temperaturschwankungen der Lamelle stark beeinflußt sein werden.

Wenn also der beobachtete Effekt vorherrschend thermischer Natur wäre, so müßte bei der angegebenen Frequenz einer veränderten Geschwindigkeit des Wassers eine verschiedene Intensität des Effektes selbst entsprechen; dem widerspricht jedoch die Erfahrung direkt. Man kann in der Tat sagen, daß praktisch in der Intensität des im Telephon hörbaren Tones oder im Ausschlag des Galvanometers keine Differenz besteht, wenn das die Lamelle bespülende Wasser fließt oder wenn es ruht. Diese Feststellung scheint mir in dem Sinne entscheidend, als man eine direkte Wirkung des Lichtes auf die Metallamelle annehmen muß, die man auf keinen Fall ausschließlich als thermisch bezeichnen kann. Eine beim Übergang der Wärme aus der Lamelle in das Wasser entstandene Verzögerung der Wärmeausbreitung könnte diese Schlußfolgerung nicht hinfällig machen. Der innige Kontakt zwischen Metall und Wasser muß zu der Annahme führen, daß der betreffende Übergangskoeffizient sicherlich höher sein muß als jener, der zwischen zwei aneinandergrenzenden Wasserschichten besteht. Schließlich muß man noch, wegen der guten Wärmeleitfähigkeit der Metallschicht im Vergleich zu jener der Wasserschicht (oder des Glases), zugeben, daß bei der in Betracht kommenden Frequenz ($n \sim 600$) eine so geringe Dicke (Bruchteil eines Mikron) im Vergleich zur Länge der Wärmewelle vollkommen vernachlässigt werden kann. Man muß also annehmen, daß in jedem Augenblick die gesamte Metallmasse der Lamelle dieselbe Temperatur hat; diese müßte dann auch die der anhaftenden Wasserschicht sein.

Wahrscheinlich entspricht der kleine, an *Al* mit der Glühlampe in Luft feststellbare Effekt (die Quecksilberlampe gibt fast gar keinen Effekt) einer fast ausschließlichen thermischen Wirkung. Dieser Effekt würde vollständig verschwinden, wenn man auch mit diesem Metall im Wasserstrom experimentieren könnte. Ich habe nicht genügend Material, um vom gleichen Gesichtspunkt aus den negativen Effekt von *Na* zu erklären; es scheint aber für dieses Metall auch der rein thermische Effekt praktisch gleich Null zu sein; dieser Schluß ist jedoch vorläufig noch nicht völlig gesichert.

Alles bisher Gesagte bezieht sich auf das Studium der Intensität des Effektes (mit Telephon und Galvanometer) bei Verwendung von mit Platin überzogenen Glasplatten mit oder ohne Vorhandensein von Wasser (stehend oder fließend). Es muß jetzt noch etwas gesagt werden über die Phasenverschiebung φ unter den gleichen Bedingungen. Meine letzten Messungen führen mich zu der Annahme bedeutend geringerer Werte für φ bei im Wasser befindlicher Lamelle, und zwar 40° oder 35° gegenüber 45° und manchmal mehr bei freier Lamelle. Bei mittleren und hohen Frequenzen (d. h. von etwa 600 Hz an aufwärts) war es nicht möglich, eine bemerkenswerte Differenz im Werte von φ bei bewegtem oder ruhendem Wasser festzustellen. Wie es bei niederen Frequenzen (unter 300) steht, ist wegen der Schwierigkeit der Messungen nur schwer zu sagen.

Zur Ergänzung der beschriebenen Versuche wurden noch solche statischer Natur angestellt, in denen man den elektrischen Widerstand der mit Platin überzogenen und von Wasser bespülten Glaslamelle maß, während die Lamelle

selbst von einem kontinuierlichen Lichtstrahl, also nicht von einem periodisch unterbrochenen, getroffen wurde. Zusammenfassend kann man sagen, daß unter der Einwirkung von kontinuierlichem Licht (Quecksilberbogen- oder Glühlampe) die metallische Lamelle eine Steigerung des Widerstandes zeigt, der sich mit wachsender Geschwindigkeit des Wassers wieder vermindert. Wenn diese Geschwindigkeit den Höchstwert (16 m/sec) erreicht hat, scheint der Widerstand der Lamelle praktisch konstant geworden zu sein. Unter diesen Umständen sollte man annehmen, daß man es mit dem reinen Phänomen elektrischer Photoresistenz zu tun hat. Es wird jedoch nötig sein, mit einer noch größeren Geschwindigkeit des Wassers zu experimentieren, um eine solche Hypothese endgültig zu bestätigen; dem haben sich jedoch bis jetzt experimentelle Schwierigkeiten entgegengestellt.

Experimente mit Hochfrequenz.

Für diese Versuche habe ich in der im ersten Teil beschriebenen Anordnung die mit 24 Löchern versehene Scheibe durch eine Scheibe mit 200, 300 oder 360 Radialschnitten ersetzt. So konnte ich die Unterbrechungsfrequenz des Lichtstrahls bis auf ungefähr 16000 Hz bringen. Die Schaltung des Verstärkungsstromkreises ist ebenfalls abgeändert worden (Vermeidung großer Impedanzen und von Eisen, sowie Einführung eines Resonanzstromkreises, der jedesmal der betreffenden Frequenz angepaßt wurde).

Ich möchte hier nur sagen, daß ich auch bei der höchsten angegebenen Frequenz noch den Effekt feststellen konnte. Man beobachtet jedoch, daß bei Gegenüberstellung des Verlaufes seiner Intensität (erschlossen aus den Galvanometerausschlägen bei verschiedenen Frequenzen) mit derjenigen, die mit Hilfe der photoelektrischen, von S'-Licht getroffenen Zelle feststellbar ist, sich unter gleichen Bedingungen die erste schneller abschwächt als die zweite. Diese Tatsache kann von dem unvermeidlichen Vorhandensein einer thermischen Wirkung innerhalb des untersuchten Effektes abhängen, desgleichen von der Phasenverschiebung des letzteren gegen das einwirkende Licht. Eine solche Verschiebung läßt sich mit der beschriebenen Vorrichtung feststellen, und die ermittelten Werte kommen den mit niedrigen Frequenzen erzielten (45° mit merklicher Verminderung im Falle der Lamelle im Wasser) sehr nahe.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Der Effekt zeigt sich in bemerkenswerter Weise bei *Pt*, *Ag*, *Au*, *Sn*; nur wenig oder gar nicht bei *Al* (und vielleicht auch bei *Zn*); bei *Na* scheint er ebenfalls nicht da zu sein. Anscheinend ist also der Effekt größer bei Metallen, die den klassischen photoelektrischen Effekt in wenig hervortretender Weise zeigen, d. h. die eine sehr hohe photoelektrische Schwelle haben.

Der Effekt besteht in einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes unter der Einwirkung des Lichtes. Seine Größe hängt außer von der Natur des Metalls von der Dicke der Metallamelle, der Unterbrechungsfrequenz des Lichtstrahles und in gewissen Fällen von der Natur der Strahlung (eine genaue Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit soll später erfolgen) ab.

Im großen und ganzen muß man sagen, daß der Gesamteffekt deutlicher bei großen Wellenlängen hervortritt; diese Tatsache bezeugt zum mindesten die gemischte Natur des Effektes: thermisch und photoelektrisch von neuem Charakter.

Nur bei Platin (im Feuer mit Platin überzogene Glasscheiben) war es möglich, mit in fließendes Wasser eingetauchten Lamellen zu experimentieren. Der Effekt vermindert sich dabei beträchtlich in ruhenden Wasser; bewegtes Wasser gibt keine weitere Verminderung.

Experimente von statischem Charakter haben gezeigt, daß wahrscheinlich eine Erhöhung des Widerstandes der Lamelle stattfindet, die bestehen bleibt, so sehr man auch die durch Strahlung erzeugte Wärme auszuschalten sucht.

Im pulsierenden Lichte zeigt sich der Effekt noch bei hohen Frequenzen (16000 Hz); er schwächt sich jedoch ab beim Anwachsen der Frequenz, und zwar schneller als der klassische photoelektrische Effekt.

Der Effekt im pulsierenden Licht zeigt immer eine Phasenverzögerung (ungefähr 45°) gegenüber dem Primärlicht; man kann jedoch unter geeigneten Bedingungen eine Verminderung dieser Verzögerung (bis zu ungefähr 35°) feststellen.

Zusammenfassend ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit die tatsächliche Existenz einer neuen direkten Einwirkung des Lichtes auf den Widerstand metallischer Lamellen. Sie scheint nicht wie der klassische photoelektrische Effekt trägheitslos zu sein; es wird noch erforderlich sein, den Grund der festgestellten Phasenverschiebung, die zum Teil geringer ist als die von der reinen Wärmeausbreitungstheorie geforderte, aufmerksam zu studieren. Dies wird erst möglich sein, wenn eingehendere quantitative Untersuchungen das hier gegebene Bild ergänzt haben.

Physikalisches Institut der Universiät Bologna.

(Eingegangen 11. Oktober 1933.)

Elektrodynamische Bestimmung des Erzgehalts.

Von Heinrich Löwy.

Beim elektrischen Nachweis von Erzlagern sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. die Erzadern bilden eine – vom elektrodynamischen Standpunkt – zusammenhängende Oberfläche,
2. das Erz ist in disperser Weise im Gestein verteilt.

In ariden Gebieten, wo das erzfreie Gestein ein Dielektrikum ist, kann man das Vorhandensein von Erzlagern im ersten Fall aus der Schirmwirkung, im zweiten Fall aus der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante feststellen. Schirmt die Oberfläche des Erzlagers das elektrische Feld ab, so ist natürlich eine Bestimmung des Erzgehalts unmöglich. Anders im dielektrischen Fall. Hier liegt es nahe, eine der Clausius-Mossottischen analoge Beziehung zwischen Erzgehalt und Dielektrizitätskonstante zu suchen.

Wir fassen also das erzführende Gestein als Gemenge von zwei Teilchenarten auf: den Molekülen des Gesteins (Index 1) und den Erzteilchen (Index 2). Bezeichnen wir mit $\bar{\varepsilon}$ die Dielektrizitätskonstante des Gemenges, mit α_i die molekulare Polarisierbarkeit der Teilchen und mit $\bar{n}_i$ deren Zahl in der Volumeneinheit des Gemenges, so ist

$$\frac{\bar{\varepsilon}-1}{\bar{\varepsilon}+2}=\frac{4\pi}{3}\sum_i \bar{n}_i\alpha_i. \qquad (1)$$

Diese Gleichung gilt in gewisser Annäherung für isotrope Substanzen, und zwar sowohl für feste wie für flüssige und gasförmige[1]). Aus Gleichung (1) gewinnt man bekanntlich die Clausius-Mossottische Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem von den Molekülen eingenommenen Volumen, indem man die Moleküle als Metallkugeln (Radius a) auffaßt, d. h. $\alpha = a^3$ setzt. Das wollen wir aber nicht tun. Wir wissen ja heute, daß die Mossottische Annahme nicht allgemein gilt und wollen daher für das Gestein die hiervon unabhängige Beziehung

$$\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}=\frac{4\pi}{3}n_1\alpha_1 \qquad (2)$$

benützen, worin ε_1 die Dielektrizitätskonstante und n_1 (ohne Querstrich) die Zahl der Moleküle im Volumen 1 des Gesteins bezeichnet. Zwischen n_1 und $\bar{n}_1$ besteht die Beziehung

$$\bar{n}_1 = n_1(1-V_2), \qquad (3)$$

falls V_2 das Gesamtvolumen des Erzes ist, das im Volumen 1 des Gemenges enthalten ist.

Ist das Erz im Gestein in Form von kleinen Kugeln (Radius a_2) verteilt, so ist

$$\alpha_2 = a_2^3 \qquad (4)$$

und Gleichung (1) geht unter Berücksichtigung von (2), (3) und (4) über in die gesuchte Gleichung zur Bestimmung des Erzgehalts:

$$\frac{\bar{\varepsilon}-1}{\bar{\varepsilon}+2}=\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}(1-V_2)+V_2. \qquad (5)$$

Die Ausgangsgleichung (1) beruht auf der Annahme, daß es möglich ist, innerhalb der betrachteten Substanz „physikalisch unendlich kleine" Räume ($S \sim l^3$) abzugrenzen. „Physikalisch unendlich klein" wird – nach H. A. Lorentz – eine Länge l genannt, wenn sie folgende Bedingungen erfüllt: „Erstens sollen in zwei Punkten, die um die Strecke l voneinander entfernt sind, die der Beobachtung zugänglichen Zustandsgrößen keinen bemerkbaren Unterschied zeigen. Zu gleicher Zeit sollen die Entfernungen zwischen einem Körperteilchen und dem nächstbenachbarten äußerst kleine Bruchteile von l sein[1])." Diese Annahme genügt aber nicht. Es muß – wie H. A. Lorentz hervorgehoben hat – noch verlangt werden, „daß in der Zeit, die zum Durchlaufen der Kugel S mit Lichtgeschwindigkeit erforderlich ist, die elektrischen Momente sich nicht merklich ändern[2])". Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die elektrischen Vorgänge innerhalb des hervorgehobenen Raumes S quasistationär sind.

Alle diese Bedingungen sind erfüllt, wenn man mittels der Kapazitätsmethode Erzlager sucht, d. h. wenn man aus der Eigenfrequenz einer Antenne die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Gesteins bestimmt. Der Wert der Eigenfrequenz wird ja wesentlich von jenem Teil des Gesteins bestimmt, der innerhalb der quasistationären Region des Antennenfeldes liegt. Innerhalb dieser wirksamen Gesteinsregion kann man aber bei einer Eigenwellenlänge $\lambda = 1000$ m überall „physikalisch unendlich kleine" Räume abgrenzen, d. h. Strecken angeben, die groß sind gegenüber der Distanz der Erzteilchen und doch so klein, daß an deren Endpunkten die Feldstärken keinen bemerkbaren Unterschied zeigen.

Wir wollen nun unsere Formel (5) mit der von Poincaré angegebenen Formel[3])

$$\frac{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_1}{\bar{\varepsilon}+2\varepsilon_1}=V_2 \qquad (6)$$

1) H. A. Lorentz, Enzykl. d. math. Wiss. V 14, Nr. 27.
2) H. A. Lorentz, l. c., Nr. 36.
3) H. Poincaré, Electricité et optique I, chap. 3 (Paris 1890).

1) H. A. Lorentz, Theory of Electrons, § 117 (Leipzig 1909); M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Enzyklopädie der math. Wiss., V 25, Nr. 41.

vergleichen. In der Tabelle ist $\bar{\varepsilon}$ nach der einen und anderen Formel für $\varepsilon_1 = 2$ und verschiedene Werte von V_2 berechnet. Man bemerkt, daß das Vorhandensein von Erz sich mit zunehmender Konzentration V_2 nach (6) deutlicher bemerkbar macht als nach (5). Für $V_2 = 1$ werden beide Formeln ungültig. Für $\varepsilon_1 = 1$ gehen sie ineinander über. Nach H. Poincaré gilt Gleichung (6) für eine ganz beliebige Gestalt der metallischen Teilchen.

Tabelle I.

V_2	$\bar{\varepsilon}$ nach (5)	$\bar{\varepsilon}$ nach (6)
1/100	2,04	2,06
1/10	2,44	2,66
1/4	3,33	4,0
1/2	6,0	8,0

Wie wir sahen, folgt die von mir angegebene Formel (5) zwangläufig — ohne Zusatzhypothese — aus Gleichung (1). Da die Poincarésche Formel mit (5) nicht identisch ist, ist sie also auch mit Gleichung (1) nicht vereinbar.

Gegen die Poincarésche Formel möchte ich noch ein zweites Bedenken äußern. Bei bestimmtem Gehalt an Metall wird sich dieses doch um so deutlicher geltend machen, je kleiner ε_1 ist; d. h. man darf erwarten, daß die Größe $(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_1)/\varepsilon_1$ bei konstantem V_2 mit abnehmendem ε_1 zunimmt. Nach Poincaré ist jedoch diese Größe konstant. Für $V_2 = 1/10$ z. B. gleich 0,33 für beliebige Werte von ε_1, während sich nach meiner Formel der in Tabelle II angegebene Verlauf für $V_2 = 1/10$ ergibt. Hiernach nimmt $(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_1)/\varepsilon_1$ mit wachsendem ε_1 ab, was mit den Erfahrungen beim Erznachweis in feuchten und semiariden Gebieten gut übereinstimmt. Mit wachsendem ε_1 hört schließlich die elektrische Nachweisbarkeit von Erz auf.

Tabelle II.

ε_1	$\frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_1}{\varepsilon_1}$
1	0,33
2	0,22
10	0,13
80	0,11
1000	0,11

Da die Metallkugeln sich nicht in einem elektrostatischen Felde befinden, sondern erzwungene Schwingungen ausführen, deren Frequenz klein ist gegenüber der Eigenfrequenz der Kugeln ($\lambda \gg a_2$), wäre, streng genommen, das elektrische Moment nicht nach (4), sondern nach der quasistationären, von J. Frenkel angegebenen Formel[1]) zu berechnen, die aber in unserem Fall, d. h. bei Wellenlängen von der Größenordnung $\lambda = 1000$ m, und für $a_2 < 1$ cm in die statische Formel (4) übergeht.

Die Ableitung von Formel (5) ist frei von jeder Hypothese über die elektrische Struktur der Moleküle, denn auch Gleichung (4) betrifft ja nicht Moleküle, sondern Metallkugeln.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß man bei der elektrodynamischen Erforschung des Erdinnern durch Bestimmung der Debyeschen Relaxationszeiten[2]) näheren Aufschluß über die elektrische Struktur der Gesteinsmoleküle und die elektrolytische Beschaffenheit der feuchten Schichten wird gewinnen können.

1) J. Frenkel, Lehrbuch der Elektrodynamik, Bd. II, Kap. 5, § 7 (Berlin 1928).

2) P. Debye, Polare Moleküle (Leipzig 1929); H. Falkenhagen, Elektrolyte (Leipzig 1932).

(Eingegangen 30. Mai 1934.)

Zum mittleren Durchdringungsvermögen der Ultrastrahlung.

Von B. Gross.

Es wird gezeigt, daß das mittlere Durchdringungsvermögen eines Strahlenbündels bei allseitigem Einfall halb so groß ist als bei einseitigem Einfall.

Die Reichweitenverteilung der Ultrastrahlung bzw. ihre mittlere Reichweite sind schon verschiedentlich bei Diskussionen über die Zusammensetzung der Strahlung und über ihre Energieverteilung herangezogen worden[1]). E. Lenz hat die Beziehung zwischen mittlerer Reichweite und Absorptionskoeffizient, mit und ohne Berücksichtigung der Streustrahlung, besprochen[2]). Er hat dabei die Funktionen für parallelen Einfall zugrunde gelegt. Es erscheint von Interesse, seine Beziehungen auch im Fall allseitiger Inzidenz zu betrachten. Eine Bemerkung über die Berechtigung, hier von Reichweitenverteilung zu sprechen, erscheint zunächst notwendig.

Jeder Strahlung läßt sich eine Verteilungskurve $\varrho(x)$ zuordnen, indem man sich die in der Tiefe x gemessene Ionisation $f(x)$ proportional

1) I. Clay, Proc. Roy. Acad. Amst. **35**, 1282, 1932; Physica **1**, 363, 1934; B. Rossi, Zeitschr. f. Phys. **82**, 159, 1933; W. G. Pollard, Phys. Rev. **44**, 703, 1933; A. H. Compton u. R. J. Stephenson, Phys. Rev. **45**, 440, 1934; **45**, 564, 1934.

2) E. Lenz, Zeitschr. f. Phys. **85**, 435, 1933.

denkt der ionisierenden Wirkung von senkrecht auffallenden Strahlen mit Reichweiten gleich oder größer als x. Es ist also

$$f(x) = \int_x^\infty \varrho(u)\,du\,,$$

$$\varrho(x) = -\frac{df(x)}{dx}\,.$$

Diese hierdurch definierte Größe $\varrho(x)$ ist ersichtlich nur dann gleich der wahren Reichweitenverteilung der Strahlung, wenn $f(x)$ die Absorptionskurve der Primärstrahlung bei vertikalem Einfall darstellt. Bei allseitigem Einfall, bei Änderung des Ionisierungsvermögens im Verlauf der Absorption (wie es auch Kulenkampff betrachtet[1]), bei Änderung des Empfindlichkeitsfaktors der Kammer[2]) und solange sich die Strahlung mit ihren Sekundären noch nicht ins Gleichgewicht gesetzt hat, kommt $\varrho(x)$ nur die Bedeutung einer scheinbaren Reichweitenverteilung zu. Während diese Verteilung selbst im allgemeinen keine physikalische Bedeutung hat, so erweist sich doch das mittlere Durchdringungsvermögen, das sich aus ihr ableiten läßt, als sehr bequem zur Charakterisierung einer Strahlung.

Das mittlere Durchdringungsvermögen ist gegeben als

$$D = \int_0^\infty x\varrho(x)\,dx = \int_0^\infty f(x)\,dx\,.$$

Ist $f(x)$ die Absorptionskurve der Primärstrahlung, so gibt das Integral die mittlere Reichweite R der Strahlung.

Zwischen dem mittleren Durchdringungsvermögen einer allseitig einfallenden Strahlung (D) und dem mittleren Durchdringungsvermögen bei Einfall aus nur einer Richtung (d) besteht eine einfache Beziehung.

Betrachten wir zunächst den Fall der Exponentialfunktion, die sich bei allseitigem Einfall bekanntlich darstellt[3]) als

$$I(x) = e^{-\mu x} + \mu x Ei(-\mu x)\,.$$

Dabei ist $Ei(-x) = \int_\infty^x \frac{e^{-u}}{u}\,du$ das Exponentialintegral.

Hier wird

$$D = \int_0^\infty dx \left\{ e^{-\mu x} + \mu x Ei(-\mu x) \right\}.$$

Mit der sich sofort ergebenden Beziehung

$$\int Ei(-x)\,dx = e^{-x} + xEi(-x)$$

folgt durch partielle Integration

$$D = -\frac{1}{2\mu} = \frac{1}{2}\,d.$$

Da die Exponentialfunktion die Absorption der Primärstrahlung darstellt, läßt sich in diesem Fall also auch schreiben

$$D = \tfrac{1}{2} R.$$

Für die Funktionen nach Kulenkampff[1]) oder Gray[2]), welche bei Absorption nach der Klein-Nishina-Formel den Einfluß der Streustrahlung berücksichtigen, wäre die direkte Rechnung umständlich. Sie erweist sich jedoch als unnötig, da die angegebene Beziehung zwischen D und d allgemein gilt.

Wie früher gezeigt wurde, besteht zwischen der Funktion I für allseitigen Einfall und der Funktion ψ für senkrechten Einfall die Beziehung[3])

$$\psi = I - x\frac{dI}{dx}\,.$$

Durch Integration zwischen 0 und ∞ folgt

$$\int_0^\infty \psi(x)\,dx = 2\int_0^\infty I(x)\,dx\,.$$

Es ist also ganz allgemein, unabhängig von der Form der Absorptionsfunktion,

$$D = \tfrac{1}{2} d\,.$$

Das Durchdringungsvermögen einer allseitig einfallenden Strahlung ist also stets halb so groß als das derselben Strahlung bei einseitigem Einfall.

Für die Kulenkampffsche Funktion hat E. Lenz[4]) berechnet, daß das mittlere Durchdringungsvermögen 3,1mal größer ist als die Reichweite der Primärstrahlen. Berücksichtigt man weiterhin noch den allseitigen Einfall, so folgt:

Das mittlere Durchdringungsvermögen einer allseitig einfallenden Strahlung ist bei Berücksichtigung der Streustrahlung nach Kulenkampff gleich dem 1,50fachen der mittleren Reichweite der Primärstrahlung.

1) H. Kulenkampff, Physik. Zeitschr. **30**, 561, 1929.
2) D. Skobelzyn, Zeitschr. f. Phys. **54**, 686, 1929.
3) H. W. Schmidt, Ann. d. Phys. **23**, 671, 1907; R. Seeliger, Münch. Ber., Math.-Phys. Kl., S. 1, 1918; H. Hellmann, Physik. Zeitschr. **30**, 357, 1929; F. W. M. Soddy u. A. S. Russell, Phil. Mag. **19**, 725, 1910; F. Soddy u. H. Booth, Nature **132**, 638, 1933.

1) H. Kulenkampff, l. c.
2) L. Gray, Proc. Roy. Soc. A. **122**, 647, 1929.
3) B. Gross, Zeitschr. f. Phys. **83**, 214, 1933.
4) E. Lenz, l. c.

Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, 6. Juni 1934.

(Eingegangen 3. Juli 1934.)

Über die Kapazität von elektrolytischen Widerständen.

Bemerkung zur Arbeit von W. Graffunder, „Über Hochfrequenzwiderstände“ [1]).

Von M. Jeżewski.

Graffunder beschäftigt sich in seiner kürzlich veröffentlichten Arbeit [1]) mit dem Problem der Brauchbarkeit von verschiedenen Widerständen für Hochfrequenzmessungen. Im Hochfrequenzkreise eingeschaltet haben die kleinen Widerstände andere Werte als für stationären Strom wegen ihrer Induktivität und Skineffekt. Die großen Widerstände, solche z. B., die in der Radiotechnik gebraucht werden, sind meistens in solcher Weise hergestellt, daß man ein Porzellan- oder Glasröhrchen oder -stäbchen mit einer dünnen leitenden Schicht bedeckt. Solche Widerstände zeigen keinen Skineffekt, ihre Induktivität kann vernachlässigt werden. Sie können aber eine Kapazität haben, die bei Hochfrequenzmessungen oft stört. Graffunder hat eine Methode für Kapazitätsmessungen von Widerständen bearbeitet, und seine Messungen zeigen, daß verschiedene große Widerstände bedeutende und verschiedene Kapazität besitzen, welche die Unmöglichkeit ihrer Verwendung für Hochfrequenzmessungen zur Folge hat. Er hat auch mit Salz- oder Säurelösung getränkte Fäden in dieser Hinsicht untersucht und ist zu folgendem Schluß gekommen: „die Versuche zeigen im Gegensatz zu der Feststellung von M. Jeżewski [2]), daß besonders bei der Tränkung des Fadens mit konzentrierteren Salz- oder Säurelösungen doch erhebliche Kapazitätsänderungen entstehen können. Für Präzisionsmessungen können derartige Widerstände daher ebenfalls nicht verwendet werden [3])“. Ich bin damit einverstanden, daß solche Widerstände für Präzisionsmessungen nicht geeignet sind, vor allem aber wegen ihrer Inkonstanz. Sie sind aber sehr gut geeignet zu meinem Zweck: sich zu überzeugen, daß die von mir ausgearbeitete Resonanzmethode Kapazitätsdaten gibt, die von der Größe des zum Kondensator parallelgeschalteten Widerstandes unabhängig sind. Das ist möglich wegen der sehr kleinen Kapazitätsänderungen im Resonanzkreise, die bei zweckmäßiger Einschaltung der erwähnten elektrolytischen Widerstände hervorgerufen werden. Meine kurze Bemerkung aber, „daß solche Widerstände keine merkliche Kapazität haben [1])“, kann eine Quelle von Mißverständnissen sein. Deshalb möchte ich genauer beschreiben, wie diese Versuche ausgeführt worden sind.

Wie bekannt, wird in der Resonanzmethode der Resonanzkreis mit Hilfe eines veränderlichen Kondensators zur Resonanz gebracht. In der Abänderung der Resonanzmethode, mit deren Anwendung ich begonnen habe, wird an zwei Kapazitäten auf beiden Seiten des Resonanzpunktes, bei welchen die Ausschläge des Galvanometers gleich sind, eingestellt [2]). Die Stellung des Kondensators ist durch das arithmetische Mittel dieser Kapazitäten gegeben. Wenn eine unbekannte Kapazität parallel zum veränderlichen Kondensator geschaltet wird, muß man die Stellung des Kondensators verändern, natürlich in der Richtung abnehmender Kapazität. Die nötige Verkleinerung der Kapazität des Kondensators gibt die unbekannte Kapazität. Man kann auch einen Widerstand parallel zum Kondensator einschalten und in solcher Weise seine Kapazität messen. Aus der Theorie folgt, daß der oben erwähnte Mittelwert von der Größe des parallelen Widerstandes unabhängig sein muß. Um diesen Schluß zu verifizieren, muß man Versuche mit Widerständen machen, die eine so kleine Kapazität besitzen, daß deren Wert nicht größer als der Einstellfehler des Kondensators ist. Ich habe die Versuche mit elektrolytischen Widerständen ausgeführt. Für die Messungen habe ich folgende Einrichtung verwendet: An den Belegungen des veränderlichen Kondensators im Resonanzkreise wurden zwei kurze, starre Drähte angebracht (eine Belegung des Kondensators war geerdet). An die Enden der Drähte wurden zwei kleine Schälchen gelötet (Fig. 1). Die Schälchen wurden mit *NaCl*-Lösung

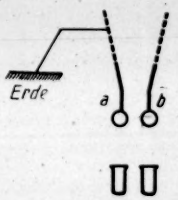


Fig. 1.

gefüllt. Wenn man die Schälchen mit dem mit *NaCl*-Lösung getränkten dünnen Faden

1) W. Graffunder, Ann. d. Phys. **19**, 689, 1934.
2) M. Jeżewski, Physik. Zeitschr. **34**, 92, 1933.
3) l. c., S. 701.

1) M. Jeżewski, Physik. Zeitschr. **34**, 92, 1933; **34**, 561, 1933.
2) M. Jeżewski, Le Journ. de Phys. et le Radium (6) **3**, 293, 1922; Zeitschr. f. Phys. **43**, 442, 1927; **48**, 123, 1928; Physik. Zeitschr. **34**, 88, 1933.

überbrückt, muß man die Kapazität des Kondensators etwas verkleinern. Wenn man nur ein Ende des Fadens mit dem nichtgeerdeten Drahte (*b*) verbindet, muß man die Kapazität des Kondensators auch etwas verkleinern. Der Faden hat in beiden Fällen eine Kapazität. Es ist klar, daß jeder Leiter eine Kapazität gegen Erde besitzen muß, nach Verbindung mit dem Drahte *b* (Fig. 1) bekommt er doch ein veränderliches Potential gegen Erde, zwischen Faden und

Fig. 2.

Erde fließt also ein Verschiebungsstrom, der den Verschiebungsstrom zwischen den Belegungen des Kondensators vergrößert, und infolgedessen vergrößert er auch die Kapazität des Kreises.

Wenn man aber zuerst ein Ende des Fadens mit dem Drahte *b* verbindet, und zwar in der Weise, daß das andere Ende möglichst nahe dem Drahte *a* ist (Fig. 2), und dann den Kondensator einstellt und nachher das zweite Ende mit dem Drahte *a* vereinigt, dann bekommt man im zweiten Falle eine sehr kleine Verschiebung des Kondensators. In den Versuchen, die ich im Jahre 1933 ausgeführt habe, waren diese Verschiebungen kleiner als der Einstellfehler. In diesem Sinne habe ich damals geschrieben, daß der mit Elektrolytlösung befeuchtete Faden keine merkliche Kapazität besitzt. Das kann sicher kein Zufall sein, daß in mehr als hundert Versuchen bei verschiedenen Längen des Fadens, bei verschiedenem Widerstand von ∞ bis 4000 Ohm, also auch bei sehr verschiedener Höhe der Resonanzkurve, die Mitten ihrer Sehnen so genau zusammenfallen (in den Grenzen des Beobachtungsfehlers). Jetzt habe ich meine Methode noch etwas verbessert, infolgedessen kann ich mit größerer Genauigkeit den Kondensator einstellen. Ich habe noch einmal die Versuche mit einem mit *NaCl*-Lösung getränkten Faden wiederholt und habe festgestellt, daß, nachdem der Faden schon mit dem Drahte *b* verbunden ist, die Verbindung des anderen Endes mit dem Drahte *a* meistens eine merkliche, obwohl sehr kleine Abnahme der Kapazität des Kreises hervorruft. Die Kapazität des Kondensators muß also vergrößert werden. Der Widerstand wirkt wie eine parallelgeschaltete negative Kapazität. Die nötige Vergrößerung der Kapazität des Kondensators betrug 0—0,4 Skalenteile, also bis 0,015 cm (ein Skalenteil = 0,038 cm). Hier muß ich hervorheben, daß ich immer sehr dünne (ungefähr 0,15 mm Durchmesser) und kurze (von 2—10 mm Länge, selten längere) Fäden verwendet habe. Ich gebe ein Beispiel an:

	Skalenteile
Die Einstellung des Kondensators ohne eingeschalteten Faden (Mittel der Sehnen der Resonanzkurve):	2034.4
Der Faden wurde mit dem Draht *b* verbunden:	2033.6
Der Faden ist mit beiden Drähten verbunden:	2033.8

Es ist leicht, den hier beschriebenen Effekt zu erklären. Beim Verbinden des Fadenendes mit dem geerdeten Drahte *a* nimmt die Amplitude seines Potentials und die der benachbarten Punkte des Fadens sowie auch der Verschiebungsstrom gegen Erde ab, somit auch die Kapazität des Kreises.

Es empfiehlt sich, die Versuche in solcher Weise auszuführen, daß man den ziemlich steifen Faden an beiden Drähten *a* und *b* befestigt, den Kondensator einstellt, dann den Faden durchschneidet (in der Nähe des geerdeten Endes) und noch einmal den Kondensator einstellt. Man bekommt dann sehr kleine oder gar keine Änderungen der Kapazität. Man muß aber achtgeben, daß der Faden nach Durchschneiden dieselbe Lage als vorher einnimmt.

Da das Einschalten des Fadens in beschriebener Weise fast unmerklich kleine Änderungen der Kapazität hervorruft, ist dies ein Beweis auch dafür, daß die Polarisation keinen Einfluß auf seine Kapazität ausübt. Es ist möglich, daß von Graffunder dieser Einfluß gefunden wurde, weil bei seinen Versuchen der Widerstand in einen Kreis eingeschaltet wurde, der mit Elektronenröhren zu Schwingungen erregt wurde, in dem also starke Ströme flossen. Bei mir befindet sich der untersuchte Widerstand im Resonanzkreise, und der Strom, der durch diesen Widerstand floß, war kleiner als 10^{-4} Ampere.

Da Graffunder seine Versuche in einer anderen als der hier beschriebenen Weise ausgeführt und Widerstände von so großen Dimensionen verwendet hat, daß schon kleine Änderungen der Gestalt deutliche Änderungen der Kapazität hervorrufen konnten, sind seine Resultate mit den meinigen nicht vergleichbar.

Krakau, Physikalisches Institut der Bergakademie.

(Eingegangen 3. Juni 1934.)

BESPRECHUNGEN.

Die moderne Atomtheorie. Nobelpreisvorträge gehalten in Stockholm 1933. Von W. Heisenberg, E. Schrödinger, P. A. M. Dirac. Leipzig 1934. Verlag S. Hirzel. Kartoniert RM 2.50.

Heisenbergs Vortrag betitelt sich „Die Entwicklung der Quantenmechanik". Er schildert in logischer und historischer Folge, beginnend mit dem Jahre 1900 (Planck), nicht nur die eigenen, sondern auch die Entdeckungen von de Broglie, Schrödinger und die Mitwirkung vieler anderer Forscher. Zunächst wird die Entstehung der Matrizenmechanik besprochen, welche die Schwierigkeiten der älteren Theorie zu überwinden gestattet, zugleich aber ihre mathematische Schwerfälligkeit betont, im Gegensatz zu dem ideal funktionierenden Schrödingerschen Eigenwert-Formalismus. Der Eingriff des Beobachters in das atomare Geschehen führt zu den Unbestimmtheits-Relationen. Die Erhaltungssätze von Energie und Impuls bleiben zwar in aller Strenge richtig, aber die genaue Untersuchung der energetischen Verhältnisse schließt die gleichzeitige Verfolgung des betreffenden Vorgangs in Raum und Zeit aus. „Die Quantenmechanik erkauft die Möglichkeit der Behandlung atomarer Vorgänge durch den teilweisen Verzicht auf ihre raumzeitliche Beschreibung und Objektivierung." Von der künftigen Entwicklung der Quantentheorie, die eine theoretische Bestimmung der Feinstruktur-Konstanten, eine Quantentheorie der Wellenfelder und den Ausbau der Kernstruktur leisten müßte, erwartet Heisenberg, daß sie „nur durch einen über das bisher übliche Maß hinausgehenden Verzicht auf Anschaulichkeit und Objektivierbarkeit erreicht werden könne".

Besonders reizvoll ist der Schrödingersche Vortrag, „der Grundgedanke der Wellenmechanik", ein Muster populär-wissenschaftlicher Darstellung. Das Fermatsche Prinzip der Strahlenoptik und das Hamiltonsche Prinzip der Punktmechanik werden einander gegenübergestellt; ihre Analogie scheint zunächst eine Laune der Natur zu sein, enthüllt sich aber als Wegweiser zur Entdeckung der Wellenmechanik. Das Fermatsche Prinzip wird nämlich erst ganz verständlich, wenn man es mit der Wellenvorstellung verbindet, also die Orthogonalflächen zu den Bahnen der Lichtpartikeln konstruiert und die örtlich wechselnde Lichtgeschwindigkeit berücksichtigt. Die Krümmung des Lichtstrahls in der Erdatmosphäre liegt an dem Schwenken der Wellenfront (Gleichnis der Kompagniefront), wobei es Schrödinger nicht verschmäht, auf die Verkürzung des vertikalen gegen den horizontalen Durchmesser der untergehenden Sonne als Folge der atmosphärischen Strahlenbrechung hinzuweisen. Ebenso hat man in dem Prinzip von Hamilton den „Ausfluß eines Wellenspiels" zu sehen; bei dieser Umdeutung des Hamiltonschen Prinzips handelt es sich um „eine völlig organische Weiterbildung, fast möchte man sagen, nur um eine feinere Auslegung der alten Mechanik". Die Aufgabe war dabei diese: „die Seele der Mechanik zu retten, deren Hauch fühlbar in dem atomaren Mikrokosmos der älteren Quantentheorie waltete, und doch ihr sozusagen abzuschmeicheln, daß sie die Quantenbedingungen nicht mehr als grobe Eingriffe, sondern als aus ihrem eigenen Wesen fließend anerkennen möge". Die Vorstellungen der Materiewellen und des damit zusammenhängenden Beugungshofs um den Atomkern leisten dies. „Das Atom ist gar nichts weiteres als das Beugungsphänomen einer vom Atomkern gewissermaßen eingefangenen Elektronenwelle".

Zum Schluß nimmt Schrödinger Stellung zu den Unbestimmtheits- und Dualitätsfragen, indem er anknüpft an ein schmales Bündel mechanischer Bahnen, das durch orthogonale Wellenflächenstücke transversal erweitert wird (dies und das Frühere wird durch schematische Figuren populär veranschaulicht). Die alte Mechanik erklärt in dem Bündel von Bahnen eine als die wirkliche, die Wellenmechanik muß sie alle als gleichberechtigt anerkennen. Die alte Mechanik kann die Querverbindungen der Wellenflächen ignorieren, die Wellenmechanik muß sie als Realitäten ansehen, um dadurch die Beugungserscheinungen zu erklären. Indem man diese Unbestimmtheit der Bahnen und diese Dualität Bahnkurve-Wellenfläche einfach hinnimmt, verzichtet man auf eine klare Vorstellung, wie die „Welt „wirklich" beschaffen ist. Schrödinger möchte das nicht tun. Er kennzeichnet den gegenwärtigen Stand so: „Die Teilchenbahn entspricht einem longitudinalen Zusammenhang des Ausbreitungsvorganges, die Wellenfläche einem transversalen. Beide Zusammenhänge sind ohne Zweifel wirklich, der eine wird durch die photographierten Teilchenbahnen, der andere durch die Interferenzexperimente bewiesen. Sie beide in einem einheitlichen Bilde zu erfassen, ist uns bis jetzt nicht gelungen. Nur in extremen Grenzfällen überwiegt entweder der transversale, schalenförmige oder der longitudinale, strahlige Zusammenhang so sehr, daß wir mit dem Wellenbild allein oder mit dem Partikelbild allein auszukommen glauben."

In seinem kurzen Vortrag „Theorie der Elektronen und Positronen" spricht Dirac zunächst über die Elementarteilchen der Physik im allgemeinen. Die Proutsche Hypothese, nach der alle Materie aus Protonen zusammengesetzt sein sollte, ist überholt. Die Elementarteilchen zeigen während der letzten Jahre eine beunruhigende Tendenz zu wachsen. Man kann aber gar nicht streng unterscheiden zwischen elementaren und zusammengesetzten Teilchen. Wenn man beobachtet, daß ein Teilchen aus einem anderen herauskommt, so kann man nicht mit Sicherheit schließen, daß dies letzte Teilchen zusammengesetzt sei.

Die Lichtquanten sind zu einfach, um Anhaltspunkte für eine Theorie zu geben, die schweren Teilchen, Protonen und Neutronen, zu kompliziert. Bleiben die leichten Teilchen, Elektronen und Positronen. Die bekanntlich von Dirac erfolgreichst entwickelte relativistische Theorie des Elektrons wird kurz dargestellt, samt ihren Schwierigkeiten: der Schrödingerschen „Zitterbewegung", den Zuständen negativer Energie. Aber gerade die letztere Schwierigkeit hat Dirac über das Paulische Prinzip zur „Löchertheorie" der Positronen geführt, die sich voll zu bewähren scheint. In dieser Theorie erscheint das Positron als Spiegelbild des Elektrons, mit gleicher Masse und gleichem Spin begabt; es kann mit dem Elektron gleichzeitig entstehen und, unter Strahlungsemission, vergehen.

Die Existenz negativer Protonen, die das Spiegelbild der gewöhnlichen Protonen sein müßten, scheint Dirac sehr wahrscheinlich; aber der Theorie stehen hier ernste Schwierigkeiten im Wege, ebenso ihrer experimentellen Entdeckung. Den Schluß bildet eine kosmische Spekulation: auf der Erde und wahrscheinlich im ganzen Sonnensystem überwiegen die negativen Elektronen und positiven Protonen. Das kann aber ein Zufall sein: Auf anderen Sternsystemen könnten umgekehrt die positiven Elektronen und die negativen Protonen die Norm bilden, ohne daß die spektroskopischen oder astronomischen Messungen zwischen diesen beiden Sternarten unterscheiden könnten. Es ist durchaus möglich, daß die Hälfte aller Sterne zur einen, die andere Hälfte zur anderen Art gehören.

A. Sommerfeld.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik.

11. Auflage. Hrsg. von A. Eucken, O. Lummer und E. Waetzmann. 4. Band. Braunschweig, Vieweg und Sohn.

1. Teil, XXI u. 734 S. Mit 744 Fig. 1932. Geh. RM 47.50; geb. RM 51.—.
2. Teil, XVI u. 462 S. Mit 441 Fig. 1932. Geh. RM 30.—; geb. RM 33.—.
3. Teil. XVIII u. 828 S. Mit 390 Fig. 1933. Geh. RM 54.—; geb. RM 58.—.
4. Teil. XX u. 906 S. Mit 400 Fig. 1934. Geb. RM 62.—; geb. RM 66.—.

Mit dem soeben erschienenen 4. Teil liegt die neue Auflage des 4. Bandes, Elektrizität und Magnetismus, und damit des ganzen Werkes, vollständig vor. In dem Vierteljahrhundert, das seit der letzten Auflage verstrichen ist, hat sich die physikalische Forschung wesentlich vertieft: Es sind nicht nur neue Erscheinungen hinzugekommen, auch das ganze Verstehen hat fundamentale Umwandlungen erfahren. Im besonderen Maße gilt das für das Gebiet der Elektrizität und des Magnetismus, das durch die moderne Atomtheorie einerseits, durch eine glänzende technische Entwicklung anderseits ein ganz neues Gesicht erhalten hat. Unter diesen Umständen eine Neuauflage herauszugeben, bedeutet keine leichte Aufgabe. Die Herausgeber (S. Valentiner für die ersten beiden Teile, A. Eucken für die beiden anderen) haben sie zu lösen versucht, indem sie das ganze Gebiet in eine Reihe mehr oder weniger abgeschlossener Teilgebiete zerlegten und diese verschiedenen, mit dem betreffenden Stoffe besonders vertrauten Mitarbeitern zur Bearbeitung übergaben. Wenn dadurch auch die Einheitlichkeit und Ausgeglichenheit der Darstellung etwas leidet und Wiederholungen (allerdings in erträglichem Maße) nicht zu vermeiden sind, so bietet dieses Vorgehen doch die Gewähr für eine exakte und erschöpfende Darstellung. Die meisten Bearbeiter haben es vorgezogen, soweit dies nicht durch die Neuheit des Gebietes etwas Selbstverständliches war, ihr Gebiet vollständig neu darzustellen. So ist dann eigentlich ein ganz neues Werk entstanden, das, mit Ausnahme des 1. Teiles und des 2. Abschnittes des 4. Teiles, mit dem alten Müller-Pouillet nichts anderes mehr gemeinsam hat, als das Streben nach einer klaren, leichtfaßlichen und doch exakten und vollständigen Darstellung, die dieses Werk zum klassischen Lehrbuch stempelte. Man kann ganz allgemein sagen, daß auch die Neuauflage dieses Niveau wahren konnte, wenn es auch etwas mehr der Stellung eines Handbuches näherrückt.

Der 1. Teil behandelt die Grundlagen der Elektrizität und des Magnetismus, gibt also die Einführung in die verschiedenen Erscheinungen (Konstantes elektrisches Feld; Konstantes elektromagnetisches Feld; Langsam veränderliches elektromagnetisches Feld). Er schließt sich der alten Auflage an, ist aber mit viel Sorgfalt ergänzt und auf den heutigen Stand gebracht worden. Trotzdem ordnet er sich dem ganzen Werke nicht in gleicher harmonischer Weise ein wie die anderen Teile. Nicht nur das Gebiet der Elektrizität hat sich erweitert, auch unsere heutigen Darstellungsweisen (z. B. die in den Anfängervorlesungen), haben sich geändert, das Schwergewicht des Interesses hat sich verschoben. Es erscheint daher von vornherein gewagt, an eine so alte (wenn auch für die damalige Zeit noch so ausgezeichnete) Darstellung anzuknüpfen. Der Beitrag wirkt nicht so modern, und dieser Eindruck wird noch durch viele alte Figuren, die nicht in die sonst vorzügliche Ausstattung des Werkes hineinpassen, verstärkt. Auch sind einige kleinere Unexaktheiten zu finden, besonders im Kapitel über DK und Magnetismus (z. B. Einstellung im homogenen Feld, Dipoltheorie). Allerdings werden diese Gebiete in den anderen Teilen noch ausführlich behandelt, worauf jedoch im Text nicht immer hingewiesen wird.

Der 2. Teil enthält als technische Anwendungen der Elektrizitätslehre einen Beitrag von Flegler über elektrische Maschinen und Kraftübertragung (Wirkungsweise elektrischer Maschinen, Gleichstrom-, Wechselstrommaschine, Umformer, Transformator, Gleichrichter, Kraftübertragung) und einen von Möller über schnell veränderliche elektromagnetisches Feld (ältere drahtlose Telegraphie, Elektronenröhren, Ausbreitung elektromagnetischer Wellen, Hochfrequenzmeßtechnik), ergänzt durch ein Kapitel von Decker über Telegraphie und Telephonie auf Leitungen. Die sehr guten Darstellungen beschränken sich hauptsächlich auf die physikalische Seite unter Hinweis auf die technischen Anwendungen. Besonders dem jungen praktischen Physiker wird dieser bis auf die letzten Fortschritte ergänzte Teil wertvolle Dienste leisten. (Neben der sehr ausführlichen Behandlung der Barkhausen-Kurzwellen vermißt man das Magnetron, das für die heutige Technik sehr erfolgversprechend ist, und einige andere spezielle Kurzwellenschaltungen.)

Der 3. Teil (elektrische Eigenschaften und Wirkungen der Elementarteilchen der Materie) beginnt mit einem Beitrag von Gerthsen und Kossel über die Korpuskularstrahlen: Freies Elektron, Positive Strahlen, Durchgang von Korpuskularstrahlen durch Materie. An diesen Abschnitt schließt sich eng der 3. an über den elektrischen Aufbau der Atomkerne von Kirsch (mit einem Beitrag von Teller über die neueren theoretischen Ansätze): Radioaktive Erscheinungen, Mannigfaltigkeit der existierenden Atomkerne (Isotope), Kernstöße, Vom Bau der Atomkerne. Beiden Beiträgen ist außer der klaren Fassung der Vorzug eigen, daß sie neben den Ergebnissen und ihren theoretischen Deutungen auch noch etwas eingehender die experimentelle Seite behandeln; die hier besprochenen Versuche gehören ja mit zu den schönsten der heutigen Physik. Zwischen diesen beiden Abschnitten findet ein Kapitel von Steenbeck Platz: Gasentladungen (unselbständige, selbständige), das eine sehr klare Einführung in dieses vielfach recht komplizierte Gebiet

gibt und dabei auch die technische Bedeutung streift. Der 4. Abschnitt von Dunkel und Wolf behandelt die Atom- und Molekularkräfte. Außer den empirischen Methoden zur Bestimmung der innermolekularen Kräfte und den klassischen Theorien der polaren Bindung findet sich hier auch die quantenmechanische Behandlung, die Anlaß zu einer ersten Einführung in die Störungsrechnung gibt. Der letzte Abschnitt (Wolf) ist schließlich der dielektrischen Polarisation der Atome und Moleküle gewidmet (Molekulartheorie der Polarisation, Zusammenhänge mit Eigenschaften, insbesondere mit dem Bau der Molekeln, Pyro- und Piezoelektrizität) und enthält sowohl die klassische als auch die wellenmechanische Ableitung der Formel sowie die Zusammenhänge der Molekülstruktur mit Dipolmoment, Kerreffekt und Depolarisation des Streulichtes. Vielleicht wären einige Worte über neuere DK-Meßmethoden am Platze gewesen, da sie im ersten Teil nicht gegeben wurden.

Der 4. Teil enthält schließlich drei große Abschnitte, die in einigen Teilen schon zu einem recht tiefen Eindringen in die modernen theoretischen Gedankengänge führen. Der erste Artikel, unterteilt in: Phänomenologie, thermodynamische Behandlung, moderne Theorie, gibt eine ausgezeichnete, systematische und vollständige Darstellung der elektrischen Eigenschaften der Metalle. Trotz der schon etwas komplizierteren quantenmechanischen Gedankengänge ist die Darstellung auch für Studierende verständlich und vermittelt einen guten Einblick in dieses auch heute noch nicht restlos geklärte Gebiet der Physik. Der phänomenologische Teil der elektrischen Leitfähigkeit und der Elektronenemission ist von Suhrmann bearbeitet worden, der über elektromotorische Kräfte und reversible Wärmeeffekte sowie der Beitrag über thermodynamische Betrachtungen von Eucken (z. T. unter Mitarbeit von Etzrodt), der theoretische Teil von Nordheim.

Die Elektrochemie (2. Abschnitt) schließt sich in einigen Teilen wieder der alten Auflage an und ist von Coehn und Jung neubearbeitet und wesentlich ergänzt worden. Nach Beschreibung der Grundtatsachen wird die klassische und dann die moderne (Debyesche) Theorie entwickelt und mit der Erfahrung verglichen. Vielleicht hätte das längere Verweilen bei elementareren Sachen, wie den Voltametern, durch etwas weiteres Eingehen auf die moderneren Versuchsanordnungen, z. B. die Methode von Wien und das neuere Zahlenmaterial (Wertigkeitsabhängigkeit usw.) die für das Verständnis der Vorgänge in Elektrolyten doch recht wesentlich sind, ersetzt werden können. Anschließend werden die galvanischen Elemente (mit Hinweisen auf die technischen Anwendungen) und schließlich die elektrokinetischen Erscheinungen besprochen. Den Abschluß bildet ein kurzes Kapitel von Jost über Leitfähigkeit nichtmetallischer Kristalle, in dem recht übersichtlich die wichtigsten Erscheinungen und (ohne mathematische Ableitungen) Theorien zusammengestellt sind.

Der 3. Hauptabschnitt über die magnetischen Eigenschaften der Materie zerfällt in zwei Teile: Behandlung vom phänomenologischen, kinetischen und thermodynamischen Standpunkte aus (v. Auwers) und Theorie der Erscheinungen (Nordheim). Die experimentellen Methoden sind im allgemeinen von v. Auwers in IV, 1. beschrieben worden, so daß hier nur die vielen Ergebnisse systematisch besprochen werden. (1. Teil: Grundsätzliches über Dia- und Paramagnetismus; speziell dia- und paramagnetische Eigenschaften, Ferromagnetismus, magnetoelastische Erscheinungen. 2. Teil: Rückblick auf klassische Theorie magnetisch isolierter oder fast isolierter Träger, Magnetismus im metallischen Zustande.) Auch hier wird vor etwas komplizierteren, quantenmechanischen Formeln nicht Halt gemacht, so daß der Studierende tieferen Einblick in die heutige theoretische Behandlungsweise physikalischer Vorgänge erhält. Schließlich sei noch erwähnt, daß sich in allen Artikeln reichliche Literaturzitate finden und daß jeder Teilband ein ausführliches und zuverlässiges Register enthält.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß dank der sorgfältigen Mitarbeit der verschiedenen Forscher ein Werk entstanden ist, das sich im wahrsten Sinne des Wortes ein Lehrbuch nennen darf, ein Lehrbuch, das systematisch aufbauend einen tiefen Einblick in das Gebäude der heutigen Physik vermittelt und daher eine würdige Fortsetzung des klassischen „Müller-Pouillets" bedeutet. H. S.

P. Daure, Introduction à l'étude de l'effet Raman, ses applications chimiques. 8°. Mit 38 Fig. VIII und 90 S. Paris 1933. Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale. Geb. Fr. 18.—.

Die kleine Darstellung wendet sich an den Chemiker, den sie darüber unterrichten soll, daß er im Raman-Effekt ein weiteres Hilfsmittel hat, um Stoffe zu identifizieren, evtl. auch Aussagen über die Struktur neuer Stoffe zu erhalten usw. Für den, der in dieser Richtung arbeiten will, ist das bekannte Buch von K. W. F. Kohlrausch — schon rein äußerlich der Tabellen wegen — nicht ersetzt. Die knappe Darstellung kann in keiner Richtung mehr als einen ersten Eindruck vermitteln.

E. H. L. Meyer.

NACHRICHTEN.

Habilitiert: An der Königlich ungarischen Stefan-Tisze-Universität in Debrezen Dr. Johann Straub für anorganische mikroanalytische Chemie.

Ernannt: Der Assistent des Chemischen Institutes in Göttingen Dr. W. Brüll zum ord. Professor der Chemie an der Katholischen Universität Peiping, der Privatdozent für Chemie an der Technischen Hochschule München Dr. Hermann Fink zum ord. Professor für Technologie des Gärungsgewerbes an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

Gestorben: Der frühere Mitinhaber des Chemischen Laboratoriums in Wiesbaden Professor Dr. Ernst Hintz, der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Graz Dr. Michael Radaković, der Astronom Frank Evans Seagrave, der Leiter des nach ihn benannten Observatory in Providence Rh. I.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.